Über das Murexid und einige ihm nahestehende Harnsäurederivate

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der königl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

CARL FINCKH
aus München
am 5. Juni 1903

MÜNCHEN
Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung"
1903

Über das Murexid und einige ihm nahestehende Harnsäurederivate

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der königl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

CARL FINCKH
aus München
am 5. Juni 1903

MÜNCHEN
Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung“
1903

Meinen lieben Eltern

gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0169

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Piloty am chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, sowie Hrn. Geheimrat A. v. Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung 9

1. Uramil 13

Salze des Uramils 14

Spaltung des Uramils 18

Carbamidomalonsäure 21

Uramilsäure 23

7-Acetyluramil 24

Oxydation des Uramils mittels Kaliumpermanganat 26

Alloxandimethylaminsulfit; Konstitution der Thionursäure . . . 30

2. Murexid:

Einleitung 35

Bildungsweisen 36

Empirische Zusammensetzung 39

Zersetzung durch Säuren 42

Konstitution des Alloxantins und sein Zusammenhang mit dem Murexid 43

Versuche zur Gewinnung substituierter Murexide 46

A) Alloxantin und Aminbasen 48

B) Alloxan und 7-Äthyluramil 49

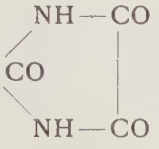
C) Murexid aus Alloxandimethylaminsulfit 50

D) Alloxan und Aminbasen 51

Schluss 55

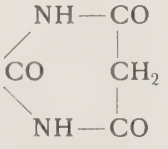
Einleitung.

Ausgehend von einem Oxydationsprodukt der Harnsäure, dem Alloxan, haben Liebig und Wöhler[1]) in ihren berühmten „Untersuchungen über die Natur der Harnsäure“ eine grosse Anzahl von Derivaten dieser Säure entdeckt und genau beschrieben. Baeyer[2]) hat später die Kenntnis dieser Derivate bedeutend erweitert und zugleich die Konstitution des größten Teiles derselben im Sinne der Strukturchemie aufgeklärt. Soweit die entdeckten Verbindungen noch in einem näheren Zusammenhang mit der Harnsäure stehen, erwiesen sie sich sämtlich als cyklische Harnstoffe (Ureïde), die sich von den beiden typischen Formen



Oxalylharnstoff
Parabansäure

und



Malonylharnstoff
Barbitursäure

ableiten ließen.

Von besonderem Interesse sind die Derivate des Malonylharnstoffs, da es von ihnen aus gelungen ist, die Harnsäure synthetisch aufzubauen. In einfachem Zusammenhang mit ihm stehen die Dialursäure als Oxymalonylharnstoff, das Alloxan als Dioxy-, die Violursäure als Nitroso-, die Dilitursäure als Nitro-, das Uramil als Amidomalonylharnstoff.

Die Konstitution aller dieser Verbindungen als die einfacher Derivate des Malonylharnstoffs ist von Baeyer einwandsfrei bewiesen worden.

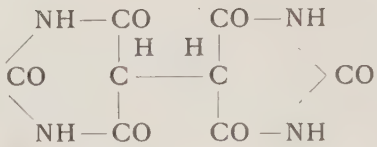
Außer diesen Substanzen existieren aber noch eine Reihe von Körpern, die sich ebenfalls vom Malonylharnstoff ableiten, aber nach ihrem chemischen Verhalten komplizierter zusammengesetzt sind, wie das Violantin, die Hydurilsäure, das Alloxantin und das Murexid.

---

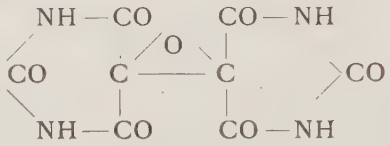
[1]) Ann. 26, 241 ff.

[2]) Ann. 127, 1 und 199; 130, 129; 131, 291.

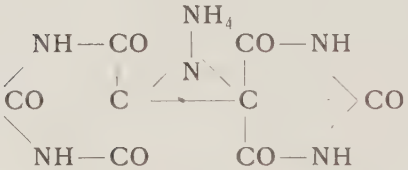
Das Violantin erwies sich als lockere Verbindung von Violursäure und Dilitursäure, die Hydurilsäure erhielt auf Grund ihrer Bildungsweise die Strukturformel



das Alloxantin wurde folgendermaßen formuliert:



und das Murexid:



Wer diese Strukturformel für das Alloxantin aufgestellt hat, ist aus der Literatur nicht zu ermitteln; sie ist aber in die meisten Lehrbücher übergegangen, ebenso wie die Formel für das Murexid. Letztere wurde offenbar auf der für das Alloxantin gegebenen aufgebaut, und scheinbar mit Recht, da tatsächlich das Murexid durch Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin entsteht.

Allein die Konstitution des Alloxantins, wie sie durch obige Formel ausgedrückt wird, ist keineswegs experimentell festgestellt; sie widerspricht sogar direkt den Eigenschaften dieser Verbindung, so daß es unsicher erscheint, auf dieser Basis eine Betrachtung über die Konstitution des Murexids aufzubauen. Zudem entsteht das letztere auf so mannigfache und eigenartige Weise, daß daraus hervorzugehen scheint, daß sein Molekül keine einfache Konstitution besitzt, sondern ein sehr kompliziertes Gebilde darstellt. Einer solchen Vermutung haben auch Liebig und Wöhler bestimmten Ausdruck verliehen.

Wie aus dem Gang der nachfolgenden Untersuchung hervorgeht, gestattete keine Bildungsweise, überhaupt keine Reaktion des Murexids, es in sicheren konstitutionellen Zusammenhang mit einem anderen Körper der Harnsäuregruppe zu bringen, so daß es zweifelhaft erschien, ob man, ausgehend von der bekannten Konstitution eines Harnsäurederivates, diejenige des Murexids feststellen kann. Dagegen hat die Ähnlichkeit der äußeren Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers mit Substanzen, die ihrer Bildungsweise und der Natur ihrer Komponenten nach gar nichts mit ihm zu tun haben – wie die Salze der Isopurpursäure, gewisse Derivate des Porphyr-

exyds[3]) und im Zusammenhang mit den letzteren auch der Indigo —, den Gedanken nahegelegt, daß die Ähnlichkeit der Eigenschaften dieser scheinbar so heterogenen Substanzen ihre Ursache in gemeinsamen konstitutionellen Merkmalen habe.

Diesen inneren Zusammenhang zwischen dem Murexid und diesen Verbindungen herzustellen und auf diesem Wege Aufklärung über dessen Natur zu gewinnen, war der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Da das Murexid in reiner Form aus Uramil entsteht und die Konstitution des letzteren vollkommen feststeht, so schien auf den ersten Blick das Studium dieser Reaktion am meisten Aussicht zu bieten, in die Konstitution des sich bildenden Körpers Einblick zu gewinnen.

Ueber das Verhalten des Uramils ist seit den Arbeiten von Liebig und Wöhler und von Baeyer nichts Wesentliches mehr publiziert worden. Aber auch in den genannten Arbeiten ist es im Verhältnis zu den anderen Körpern dieser Gruppe nur kurz behandelt worden, und es erschien daher wünschenswert, das Uramil nach verschiedenen Richtungen, insbesondere in Bezug auf sein Verhalten gegen Alkalien und gegen Oxydationsmittel, das bisher nur unvollkommen untersucht ist, genau zu studieren.

[3]) Piloty und Schwerin, B. 34, 2361.

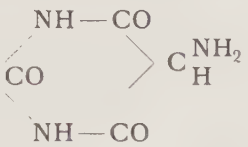
Uramil.

Liebig und Wöhler[4]) erhielten das Uramil beim Kochen einer Lösung von thionursaurem Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure und stellten für seine Bildung folgende empirische Formel auf.

$$C_4H_5N_5O_6S \cdot (NH_3)_2 + H_2O = \underset{\text{Uramil.}}{C_4H_5N_3O_3} + (NH_4)_2\,SO_4$$

Die Bildung des Uramils bei obiger Reaktion erscheint demnach als Ersatz der Sulfogruppe durch Wasserstoff.

Die rationelle Formel des Uramils wurde von Baeyer[5]) als die des Amidomalonylharnstoffs festgestellt:



Liebig und Wöhler[6]) lehrten noch eine zweite Bildung des Uramils durch Kochen einer Lösung von Alloxantin mit Salmiak kennen, welche sie folgendermaßen formulierten:

$$\underset{\text{Alloxantin.}}{C_8H_4N_4O_7} + NH_4Cl = \underset{\text{Uramil}}{C_4H_5N_3O_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + HCl$$

Eine Erklärung für diese Reaktion, nach der das Alloxantin durch das neutrale Chlorammonium gespalten werden soll, wird später (S. 50) gegeben werden.

Eine dritte, sehr einfache Bildungsweise des Uramils wurde im Laufe dieser Untersuchungen aufgefunden. Erhitzt man nämlich trockenes dialursaures Ammoniak im geschlossenen Rohr (um Oxydation der Substanz zu verhindern), so spaltet es intramolekular ein Molekül Wasser ab und geht in Uramil über:

$$C_4H_4N_2O_4 \cdot NH_3 = C_4H_5N_3O_3 + H_2O$$

Das Reaktionsprodukt ist stets mehr oder weniger bräunlich gefärbt. Durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mittelst Mineralsäuren gelingt es auch bei Anwendung von Tierkohle nicht, das Uramil in ganz farblosen Kristallen zu gewinnen, wodurch die Re-

[4]) Ann. 26, 274.
[5]) Ann. 130, 172.
[6]) Ann. 26, 310.

aktion als Darstellungsmethode trotz ihrer Einfachheit an Wert verliert.

Von dem Verhalten des Uramils ist nicht viel bekannt. Konzentrierte kalte Schwefelsäure läßt dasselbe unverändert, dagegen verwandelt es mäßig verdünnte kochende Schwefelsäure in Alloxantin, indem sich die nach der Formel

$$C_4H_5N_3O_3 + H_2O = C_4H_4N_2O_4 + NH_3$$

zuerst gebildete Dialursäure oxydiert. Bei längerer Einwirkung von ganz verdünnter Schwefelsäure soll sich nach Liebig und Wöhler[7]) eine neue Säure, die Uramilsäure, bilden. Wie später ausgeführt werden wird, ist diese Verbindung aus der Literatur zu streichen, da sie sich als saures hydurilsaures Ammon erwiesen hat.

Die Oxydation des Uramils mit verdünnter Salpetersäure liefert Alloxan, bei der Oxydation mittels Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Ammoniak wird Murexid gebildet. Oxydiert man dagegen mit alkalischer Permanganatlösung, so verläuft die Reaktion in anderem Sinne unter Bildung einer Verbindung $C_4H_4N_3O_4K$, die gleichfalls später beschrieben werden wird.

Die Einwirkung von Alkali auf Uramil wurde von Liebig und Wöhler[8]) studiert, ohne daß sie zu positiven Resultaten geführt hätte. Die genannten Autoren erwähnen, daß das Uramil sich in verdünnter kalter Kalilauge ohne Veränderung löst, daß bei Anwendung konzentrierter Lauge deutlich Ammoniak-Entwicklung zu bemerken ist und daß beim Kochen mit der Dauer desselben sich die Menge des Uramils stetig verringert; aus der durch Ansäuern vom Rest des Uramils befreiten und mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit fällt Chlorcalcium weiße durchscheinende Flocken, die dem oxalur- und mesoxalsauren Kalk sehr ähnlich sehen. Irgendwelche Produkte der Einwirkung von Alkali auf Uramil haben Liebig und Wöhler nicht isoliert.

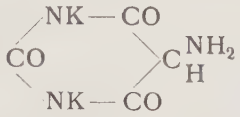
Dies hat wohl seinen Grund darin, daß diese Einwirkung eine sehr komplizierte und je nach der Dauer des Kochens und der Konzentration des Alkalis eine sehr verschiedene ist, so daß sich nebeneinander eine Reihe von Körpern in Lösung befinden. Es entstehen zunächst Salze des Uramils, die dann weiterhin bei längerer Einwirkung von überschüssigem Alkali in sehr interessanter Weise aufgespalten werden.

Salze des Uramils.

Das Uramil zeigt durch seine Löslichkeit in Alkalien sauren Charakter; Salze desselben waren aber bis jetzt nicht bekannt. Sie konnten jedoch in großer Anzahl dargestellt werden und sind sämtlich wohl charakterisiert. Die Alkalisalze entstehen durch kurze Einwirkung von Alkali auf Uramil. Dasselbe erscheint in ihnen als schwache zweibasische Säure, welche Salze mit zwei und einem Äquivalent

[7]) Ann. 26, 314.
[8]) Ann. 26, 313.

Metall zu bilden vermag. Außer diesen beiden Typen bildet das Uramil aber noch eine dritte Art von Salzen, in denen auf zwei Moleküle Uramil nur ein Äquivalent Base trifft. Aus allen Salzen läßt sich durch Ansäuern unverändertes Uramil wiedergewinnen.

Uramildikalium, 

Zur Darstellung dieses Salzes löst man Uramil in der 6 bis 10fachen Menge konzentrierter Kalilauge (1 : 1) unter raschem Erwärmen, wobei infolge teilweiser Zersetzung sehr starker Ammoniakgeruch auftritt. Wenn sich das Uramil nur mehr träge löst, filtriert man rasch über Asbest vom unveränderten Uramil ab. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Gemenge feiner hellgelber Nadeln. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Methylalkohol, bis dieser klar abläuft und bringt rasch in den Exsikkator.

Das Salz ist auf keine Weise umzukristallisieren, weil die Auflösung in Wasser, in dem es leicht löslich ist, stets mit Kaliverlust verbunden ist; denn beim Fällen einer wässerigen Lösung mit Alkohol oder bei längerem Stehen kristallisieren stets kaliärmere Salze aus. Es ist daher auch nicht zu entscheiden, ob die gelbe Farbe dem Salze eigentümlich ist, oder von einer kleinen Verunreinigung herrührt. In feuchtem Zustand an der Luft färbt es sich rasch intensiv rot und riecht nach Ammoniak. Das Salz enthält zwei Moleküle Kristallwasser, die jedoch sehr hartnäckig festgehalten werden; sie entweichen vollständig bei 150° im Vakuum unter Blaurotfärbung des Salzes. Auch nach der Entwässerung ist dasselbe vollständig in Wasser löslich.

Analyse (I. rohes Kalisalz auf Tonteller im Exsikkator getrocknet. — II. mit Methylalkohol gewaschen):

I. 0,1701 g Substanz ergaben 0,1190 g K_2SO_4
0,2760 g „ „ 38,2 ccm N bei 15° und 724 mm
II. 0,2778 g „ „ 0,1887 g CO_2 und 0,0704 g H_2O
0,1976 g „ „ 29,5 ccm N bei 16,5° und 712 mm
0,2744 g „ „ 0,1836 g K_2SO_4
0,3848 g „ verloren im Vak. bei 150° 0,0527 an Gewicht.

		C	H	N	K	H_2O
Gefunden %	I			15,63	31,65	
	II	18,53	2,83	16,49	30,04	13,69
Berechnet für % $C_4H_4N_3O_3K_2$. $2H_2O$		18,82	2,74	16,47	30,58	14,11

Durch doppelte Umsetzung mit Schwermetallsalzen entstehen amorphe Niederschläge, von denen die mit Chlorbarium und Bleinitrat allmählich kristallinisch werden.

Die Lösung des Salzes gibt mit Mineralsäuren den charakteristisch flimmernden Niederschlag von Uramil.

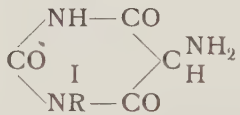
0,1235 g Substanz ergaben 32,3 ccm N bei 16,5° u. 708 mm Druck.

Gefunden: N: 28,73 %, berechnet für Uramil: 29,37 %.

Jod führt das Salz in Murexidkalium über. Mit etwas mehr als zwei Molekülen Jodmethyl kalt geschüttelt entsteht reichlich ein methylierter Körper, in feinen biegsamen Nadeln kristallisierend, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind. Nach Analyse und Eigenschaften ist er mit dem von Techow[9]) beschriebenen 1,3 Dimethyluramil identisch.

0,1747 g exsikkatortr. Substanz ergaben 0,2700 CO_2 u. 0,0878 H_2O
0,1412 g „ „ „ 32,3 ccm N bei 15° u. 710 mm.

	C	H	N
Gefunden %	42,16	5,62	25,33
Berechnet für % $C_6H_9N_3O_3$	42,10	5,66	24,56

Salze 

Alkalisalze von diesem Typus konnten nicht erhalten werden, dagegen ein Blei- und ein Barytsalz.

Gibt man zur klaren Lösung von Uramil in Ammoniak Chlorbariumlösung, so fällt sofort ein schweres, durch Oxydation schwach rosa gefärbtes Barytsalz aus.

Analyse: 0,1639 g Substanz erg. 0,0902 $BaSO_4$
0,1573 g „ „ 0,0874 $BaSO_4$
Gefunden % Ba: 32,39; 32,70

Berechn. für $C_4H_4N_3O_3\frac{Ba}{2}$: 32,54 %

Das Bleisalz erhält man, wenn man Uramil in der Wärme in einer bekannten Menge Natronlauge löst und dazu eine heisse Lösung von Bleiessig gibt, die mit so viel Essigsäure versetzt ist, als zur Neutralisation der angewandten Natronlauge berechnet ist. Es fällt dann sofort ein sehr schwer lösliches, durch Oxydation gleichfalls rosa gefärbtes Salz aus. Aus der Mutterlauge kristallisieren nach längerem Stehen noch geringe Mengen feiner Nadeln des Salzes.

Analyse: 0,2773 g Substanz ergaben 0,1715 g $PbSO_4$

Gefunden: Pb: 42,23 %

Berechnet für $C_4H_4N_3O_3\frac{Pb}{2}$: 42,16 %

[9]) B. 27, 3088.

Salze $C_4H_5N_3O_4 + C_4H_4N_3O_3K$

Trägt man in kochende Kalilauge, die nicht mehr als 20 g Ätzkali im Liter enthalten soll, rasch trockenes, feinst gepulvertes Uramil ein, und filtriert, wenn die Lösung nur mehr träge erfolgt, rasch auf der Saugpumpe ab, so kristallisieren bei sorgfältigem Luftabschluß im Verlaufe einiger Stunden feine, durchsichtige, viereckige Blättchen des Kalisalzes aus. Bei raschem Arbeiten sind dieselben fast völlig farblos, bei langsamerem färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot und die Kristalle sind dann rosa gefärbt. In trockenem Zustand färbt sich das Salz nicht so rasch rot.

Analyse:

I. 0,1581 g Substanz, bei 115° ohne Verlust getrocknet, ergaben 0,1717 g CO_2 und 0,0445 g H_2O
0,1499 g Substanz ergaben 0,0397 g K_2SO_4
0,1454 g „ „ 34,1 ccm N bei 14° u. 716,5 mm
II. 0,1602 g „ „ 0,1719 g CO_2 (H_2O mißglückt!)
0,1937 g „ „ 0,0478 g K_2SO_4

		C	H	N	K
Gefunden %	I	29,62	3,15	26,30	11,89
	II	29,26			12,15
Berechnet für $C_4H_5N_3O_6 + C_4H_4N_3O_3K$ %		29,72	2,78	26.00	12.07

Das Salz ist in Wasser kaum leichter löslich als Uramil und läßt sich nicht umkristallisieren. Bei verschiedenen Versuchen, dasselbe mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat trocken zu methylieren, wurde niemals ein dem Kalisalz entsprechendes Monomethylderivat erhalten, dagegen neben unverändertem Uramil wenig 1,3 Dimethyluramil.

Darstellung, Aussehen und Verhalten des Natriumsalzes sind vollständig analog.

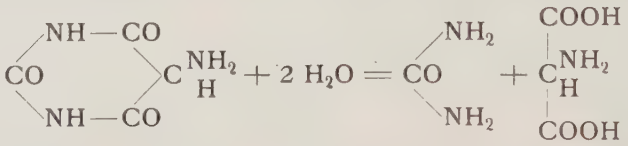
Analyse: 0,1334 g Substanz ergaben 0,0312 g Na_2SO_4
Gefunden Na: 7,58 %
Berechnet für $C_4H_5N_3O_3 + C_4H_4N_3O_3K$: 7,47 %

Hauptsächlich durch seine Schwerlöslichkeit stellt sich das Uramil an die Seite derjenigen Verbindungen der Harnsäuregruppe, welche einen komplizierteren Bau des Moleküls als das Alloxan besitzen, wie z. B. die Harnsäure selbst und das Alloxantin. Die eben beschriebenen Salze des Uramils in denen auf zwei Moleküle Uramil ein Äquivalent Base trifft, scheinen nun in der Tat zu beweisen, daß auch das Uramil dazu neigt, ein Doppelmolekül zu bilden. Wäre nun das Uramil wirklich komplizierter zusammengesetzt, so müßte aus diesen Salzen ein entsprechend methyliertes Uramil zu gewinnen sein, und dessen Existenz wäre für eine komplizierte Natur beweisend. Allein wie oben erwähnt, war die Isolierung eines derartigen Produktes nicht möglich. Die Existenz der Salze steht demnach in Widerspruch mit der Unfähigkeit zur Bildung eines entsprechenden Methylderivates.

Eine befriedigende Aufklärung dieses Widerspruches ergibt sich jedoch durch die Annahme, daß unter dem Einfluß von Alkali zwei Moleküle Uramil zu einer lockeren Verbindung zusammentreten können, ähnlich wie in dem von Baeyer beschriebenen[10]) Violantin, daß aber diese Verbindung zu selbständigen Reaktionen nicht befähigt ist.

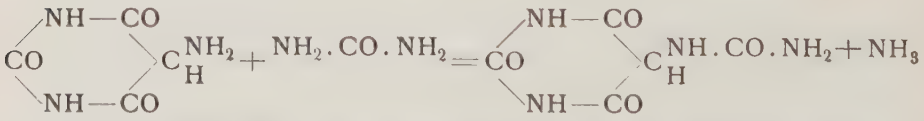
Aufspaltung des Uramils.

Läßt man auf Uramil oder seine Alkalisalze mäßig konzentrierte Kali- oder Natronlauge bei Siedehitze längere Zeit einwirken, so wird der Ring gespalten:



Es entsteht in erster Linie Harnstoff und Amidomalonsäure. Die Reaktion verläuft also ganz analog der Spaltung von Violursäure, Alloxan und Barbitursäure in Harnstoff und die entsprechenden zweibasischen Säuren und gibt den direkten Beweis für die Konstitution des Uramils. Dabei ist sehr auffällig, daß die Amidogruppe gar nicht angegriffen wird. Es konnten in keinem Falle — entgegen der S. 9 zitierten Angabe Liebig und Wöhlers — Dialursäure oder irgend welche Umwandlungsprodukte derselben oder des Alloxans nachgewiesen werden. Die von Baeyer[11]) früher ausgesprochene Vermutung, daß hier wahrscheinlich die geringere Beständigkeit der Malonsäurederivate eine Spaltung verhindert, kann demnach nicht mehr aufrecht erhalten werden. — Die Amidomalonsäure wurde durch Überführung in Glykokoll identifiziert.

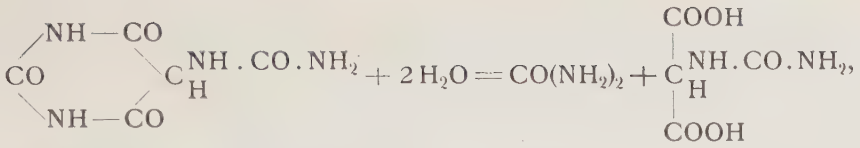
Neben der Spaltung in Harnstoff und Amidomalonsäure läuft eine zweite Reaktion parallel und gestaltet die Einwirkung von Alkali auf Uramil komplizierter als dieselbe z. B. beim Alloxan verläuft. Ein Teil des abgespaltenen Harnstoffs reagiert nämlich weiterhin mit unverändertem Uramil nach folgender Gleichung:



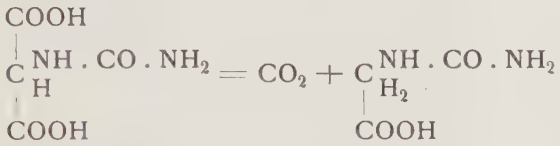
Die derart gebildete Pseudoharnsäure wurde gleichfalls isoliert und durch ihre charakteristischen Eigenschaften als solche sichergestellt.

Endlich spaltet aber das Alkali die gebildete Pseudoharnsäure selbst in Harnstoff und eine bisher unbekannte Säure, die als Carbamidomalonsäure zu bezeichnen ist:

[10]) Ann. 127, 223.
[11]) Ann. 131, 301.



sodaß also nebeneinander Amidomalonsäure, Pseudoharnsäure und Carbamidomalonsäure entstehen. Diese letztere läßt sich direkt durch anhaltendes Kochen einer alkalischen Lösung von Pseudoharnsäure gewinnen. Ihre Konstitution wurde durch Überführung in Hydantoïnsäure



eindeutig festgelegt.

In einem Kolben aus Jenenser Glas mit Rückflußkühler kocht man Uramil mit der 10fachen Menge 10 % Kalilauge, bis eine Probe der klaren Lösung beim Versetzen mit Essigsäure nur mehr wenig Flocken von unangegriffenem Uramil absetzt; bei Anwendung von 50 g Uramil ist dies nach etwa 10 Stunden der Fall. Man läßt erkalten, wobei sich meist schon ein Teil des pseudoharnsauren Kalis abscheidet, und neutralisiert mit Essigsäure, wodurch sich noch unverändertes Uramil in Flocken abscheidet. Engt man das Filtrat im Wasserbad auf etwa das halbe Volumen ein, so kristallisiert beim Stehen in der Kälte der Rest des pseudoharnsauren Kalis. Dasselbe wurde aus Wasser (I einmal, II dreimal) umkristallisiert, wodurch es aber doch nicht rein weiß erhalten werden konnte.

Analyse: I. 0,1843 g Substanz ergaben 0,1548 g CO_2 u. 0,0552 g H_2O
0,1122 g „ „ 22,4 ccm N bei 17° u. 713 mm
II. 0,1311 g „ „ 0,1105 g CO_2 u. 0,0405 g H_2O
0,1516 g „ „ nach Kjeldahl 0,0336 g N
0,2408 g „ verloren bei 160° 0,0370 g H_2O und ergaben 0,0817 g K_2SO_4

	C	H	N	K	H_2O
Gefunden I %	22,91	3,35	22,05		
II %	22,99	3,45	22,16	15,21	15,36
Berechnet für $C_5H_5N_4O_4K,ZH_2O$ %	23,08	3,46	21,54	15,00	13,85

Aus der warmen Lösung des Kalisalzes wurde mit Salzsäure die Pseudoharnsäure freigemacht. Sie kristallisierte in kleinen glänzenden Prismen und zeigte die von Baeyer [12]) beschriebenen Eigenschaften.

[12]) Ann. 127, 3.

Analyse: 0,1945 g Subst. erg. bei 110° getr. 0,2254 g CO_2 u. 0,0668 g H_2O
0,1221 g „ „ „ „ „ 32,6 ccm N bei 17° u. 717 mm

	C	H	N
Gefunden:	31,61	3,84	29,62
Berechnet für $C_5H_6N_4O_4$:	32,25	3,23	30,11

Das Filtrat vom pseudoharnsauren Kali enthält Amidomalonsäure und Carbamidomalonsäure als Kalisalze. Die Trennung beider Säuren gelingt auf doppeltem Wege. Entweder man engt auf dem Wasserbad stark ein und fällt vorsichtig mit Alkohol. Die Kalisalze fallen ölig, sehr bald beginnt jedoch die Kristallisation des amidomalonsauren Kalis und ist in 2—3 Tagen vollendet. Das carbamidomalonsaure Kali bleibt unter diesen Umständen stets ölig und kann leicht getrennt werden. Die weitere Behandlung des amidomalonsauren Kalis erfolgt nach der von Baeyer[13]) gegebenen Vorschrift, indem man es mittels Bleiacetat in das schwerlösliche Bleisalz verwandelt und aus diesem durch Schwefelwasserstoff die Amidomalonsäure freimacht. Die Isolierung der Carbamidomalonsäure erfolgt ganz analog.

Die zweite, jedoch weniger vorteilhafte Methode der Trennung beruht auf der etwas größeren Löslichkeit der Carbamidomalonsäure und ihres Bleisalzes in wasserhaltigem Alkohol. Zu diesem Zwecke säuert man das Gemisch der Kalisalze ganz schwach mit Essigsäure an und fällt mit Bleiacetat die Bleisalze. Man verteilt dieselben fein in ca. 90 % Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein, der das amidomalonsaure Blei unverändert läßt. Man filtriert und verteilt dann den Bleisulfidschlamm in Wasser, leitet wieder Schwefelwasserstoff ein und gewinnt im Filtrat die Amidomalonsäure.

Das durch Alkohol gefällte amidomalonsaure Kali wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert und bei 115° ohne Gewichtsverlust getrocknet.

Analyse: I. 0,2098 g Substanz erg. 0,1771 CO_2 und 0,0571 H_2O
0,1600 g „ „ 15,5 ccm N bei 20,5° u. 715 mm
0,1692 g „ „ 0,0906 g K_2SO_4
II. 0,1802 g „ „ nach Kjeldahl 0,0185 g N
0,1615 g „ „ 0,0885 g K_2SO_4

	C	H	N	K
Gefunden: I %	23,02	3,04	10,62	24,05
II %			10,26	24,58
Berechnet für CH_4NO_4K: %	22,93	2,55	8,99	24.84

Die daraus gewonnene Säure kristallisierte in ziemlich großen undeutlich ausgebildeten Prismen; sie wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

[13]) Ann. 131, 295.

Analyse: 0,1102 g Substanz erg. 13,0 ccm N bei 23° u. 718 mm
0,1367 g „ „ 0,1517 g CO_2 und 0,0668 g H_2O

	C	H	N
Gefunden: %	30,27	5,46	12,85
Berechnet für $C_3H_5NO_4$: %	30,25	4,20	11,76

Die Differenz im Stickstoff- und Wasserstoffgehalt ist wahrscheinlich auf teilweise Bildung von Glycocoll zurückzuführen, wofür sich 32,00 % C, 6,66 % H u. 18,66 % N berechnen.

Beim Erhitzen hinterließ die Säure einen festen Rückstand, der durch den Schmelzpunkt 236° und durch die charakteristischen Reaktionen mit dem Glycocoll identifiziert wurde.

Carbamidomalonsäure.

Wie oben geschildert, entsteht diese Säure bei der Spaltung von Uramil durch Alkalien als sekundäres Produkt. Hat dieselbe die ihr oben (S. 19) zugeschriebene Konstitution, so muß sie auch direkt durch Spaltung der Pseudoharnsäure entstehen. In der Tat läßt sie sich auch aus dieser Säure ohne Schwierigkeit gewinnen. Zu diesem Zwecke kocht man reines pseudoharnsaures Kali mit dem zehnfachen Gewicht 10 % Kalilauge, bis beim Ansäuern einer Probe mit Salzsäure nach einigem Stehen keine Ausscheidung von Pseudoharnsäure mehr erfolgt, neutralisiert mit Essigsäure und gewinnt wie oben über das Bleisalz die freie Säure.

Die Carbamidomalonsäure kristallisiert in glänzenden, oft charakteristisch eingekerbten Prismen; die erste Kristallisation aus dem Bleisalz dauert oft mehrere Tage. Zum Umkristallisieren wird sie am besten in Wasser von 30° gelöst und mit Alkohol gefällt. Sie enthält kein Kristallwasser.

Analyse: 0,1489 g Substanz erg. 0,1592 g CO_2 und 0,0572 g H_2O
0,1043 g „ „ 17 ccm N bei 21° und 717 mm.

	C	H	N
Gefunden: %	29,16	4,30	17,85
Berechnet für $C_4H_6N_2O_5$ %	29,63	3,70	17,28

In kaltem Wasser ist sie schwer, in heißem leicht löslich; bei sehr raschem Arbeiten kann sie daraus umkristallisiert werden, doch verliert sie dabei leicht Kohlensäure (vergl. unten). In kaltem Alkohol ist sie noch merklich löslich; Äther fällt sie daraus in ziemlich derben Nadeln. Sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei 148° bis 150° unter Zersetzung.

Die Carbamidomalonsäure ist eine kräftige zweibasische Säure, die Karbonate, auch Bariumkarbonat, zerlegt. Ihre Schwermetallsalze kristallisieren teilweise sehr schön, weniger die Alkalisalze.

Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Fällen mit Alkohol bleibt es stets ölig; aus reiner Säure mit Kaliumkarbonat

bereitet, hinterbleibt es beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure undeutlich kristallisiert.

Das neutrale Ammonsalz, aus der Säure mittels Ammoniak gewonnen, ist in Wasser gleichfalls sehr leicht löslich. Alkohol fällt es aus der wässrigen, auch stark verdünnten Lösung in dünnen, langen, oft lanzettförmig verbreiterten Nadeln von starkem Glasglanz.

Analyse: 0,1706 g Subst. verloren im Vakuum bei 70° 0,0140 g H_2O
0,1261 g „ ergaben 30,3 ccm N bei 24° u. 716 mm

Gefunden: N: 26,02 %; H_2O: 8,21 %
Berechnet für $C_4H_4N_2O_5$ $(NH_4)_2 . H_2O$: N: 26,18 %; H_2O: 8,41 %

Das neutrale Bariumsalz entsteht aus der freien Säure mit Barytwasser oder aus den Salzen mit Chlorbarium. Es kristallisiert in schönen, glasglänzenden Prismen, die in heißem und kaltem Wasser schwer löslich sind.

Analyse: 0,2522 g Substanz verloren bei 140° 0,0274 g H O und ergaben 0,1773 g $BaSO_4$.

Gefunden: Ba: 41,38 % $2H_2O$: 10,86 %
Berechnet für $C_4H_4N_2O_5Ba$, $2H_2O$: 41,14 % 10,81 %

Das Silbersalz entsteht aus dem Ammonsalz mittels Silbernitrat und ist ein flockiger, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag, der bald in dicken, zugespitzten Prismen kristallisiert. In wässeriger Lösung wird es beim Erwärmen rasch geschwärzt.

Das neutrale Bleisalz, aus dem Kalisalz mittels Bleiacetat dargestellt, fällt zuerst amorph, wird aber bald kristallinisch. Namentlich aus den Mutterlaugen kristallisiert es in schönen dicken glasglänzenden Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich.

Analyse: 0,4753 g Substanz verloren bei 140° 0.0257 g H_2O und ergaben 0,3624 g Pb SO_4.

Gefunden: Pb %: 52,07 H_2O %: 5,41
Berechnet für: $C_4H_4N_2O_5Pb,H_2O$: 53,70 4,67

Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Carbamidomalonsäure entweicht Kohlensäure. Engt man nach Beendigung der Gasentwicklung im Vakuum ein, so kristallisieren große glasglänzende Prismen von Hydantoïnsäure, die bei 155° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: 0,1204 g Substanz ergaben 0,1347 g CO_2 u. 0,0606 g H_2O
0,1396 g „ „ 31,7 ccm N bei 22° u. 718 mm.

	C	H	N
Gefunden: %	30,51	5,63	24,58
Berechnet für $C_3H_6N_2O_3$: %	30,51	5,08	23,73

Erhitzt man Carbamidomalonsäure mit Wasser im Einschmelzrohr auf 140°, so wird als einziges kristallisiertes Produkt oxalsaures Ammoniak gebildet.

Uramilsäure.

Liebig und Wöhler bezeichnen eines der Zersetzungsprodukte des Uramils durch verdünnte Schwefelsäure als Uramilsäure.[14]) Die Analyse dieser Verbindung führte sie zu der Formel (in alten Äquivalenten)

$$C_{16}H_{20}N_{10}O_{15},$$

wobei im wesentlichen aus zwei Molekülen Uramil ein Molekül Ammoniak ausgetreten sein sollte. Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß die Uramilsäure mit dem Murexid in einem engen Zusammenhang stehe, wurde sie im Anschluß an das Uramil etwas näher untersucht.

Die Vorschrift von Liebig und Wöhler zur Darstellung der Uramilsäure gestattet bei ihrer Unbestimmtheit keine sichere Gewinnung dieser Verbindung. Vielfache eigene Versuche haben gelehrt, daß eine bestimmte Vorschrift auch nicht gegeben werden kann, da die Bildung zu unübersichtlich verläuft. Am besten gelang dieselbe nach folgender Methode.

2,5 g thionursaures Ammoniak wurden in Wasser von 60^0 gelöst, mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und bei dieser Temperatur zur Trockne verdampft. Lösen und Abdampfen bei dieser Temperatur wurde — unter Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure etwa bei jedem zweiten Abdampfen — so oft wiederholt, bis der anfangs rote, schön kristallisierte Abdampfungsrückstand dauernd gelb und undeutlich kristallisiert war. Die gelblichen Kristalle wurden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser ziemlich farblos, jedoch konnten sie auch bei Anwendung von Tierkohle nicht rein weiß erhalten werden. Neben diesen Kristallen tritt stets unverändertes thionursaures Salz und Uramil, zuweilen auch Alloxantin auf.

Analyse: 0,1769 g exsikkatortrockene Substanz verloren bei 110^0 nichts an Gewicht und ergaben 0,2267 g CO_2 und 0,0534 g H_2O,

0,1258 g Substanz ergaben 28,9 ccm N bei $15{,}5^0$ und 723 mm

	C	H	N
%	34,95	3,38	25,82

Daraus berechnet sich die Formel $C_8H_9N_5O_6$, welche

	C	H	N	
%	35,42	3,32	25,83	erfordert.

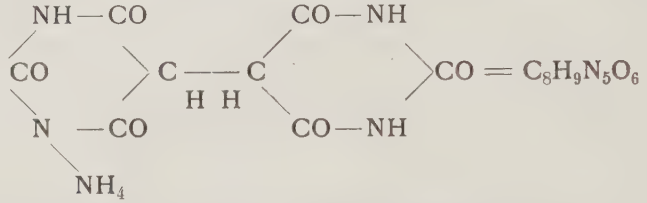
Es gelang nicht, die Uramilsäure in „ziemlich starken“ (nach Liebig und Wöhler!) Prismen zu gewinnen. Die Kristalle blieben stets klein prismatisch, zeigten aber starken Glasglanz. Alle übrigen Eigenschaften stimmen mit der Beschreibung von Liebig und Wöhler völlig überein, insbesondere die nur schwach saure Reaktion und das Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure.

---

[14]) Ann. 26, 314.

Mit Calciumhydroxyd entwickelt die Uramilsäure in der Kälte reichlich Ammoniak; sie ist also gar keine Säure, sondern ein Ammonsalz. Dasselbe entsteht bei Gegenwart von freier Schwefelsäure; das Salz wird also von Mineralsäuren nicht zerlegt. Dies ist aber ganz das Verhalten einer schon bekannten Säure der Harnsäuregruppe, der von Schlieper[15]) entdeckten, von Baeyer[16]) eingehend untersuchten Hydurilsäure.

Uramilsäure ist in der Tat nichts anderes als saures hydurilsaures Ammoniak; denn sie gibt in genügend reinem Zustand mit Eisenchlorid die für Hydurilsäure charakteristische Grünfärbung und die oben aus den Analysenzahlen berechnete Formel ist die des sauren hydurilsauren Ammoniaks:



Liebig und Wöhler geben folgende Analysenzahlen:

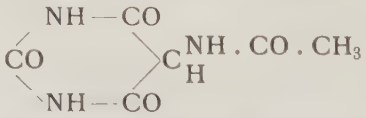
	C	H	N
%	32,04	3,60	23,23

Das nicht sehr beträchtliche Minus an Kohlenstoff und Stickstoff gegen die eigene Analyse erklärt sich wohl daraus, daß ihre Präparate etwas freie Hydurilsäure beigemengt hielten, welche zwei Moleküle Wasser hält und geringere Prozentzahlen für Kohlenstoff und Stickstoff liefert.

Es ist also die Uramilsäure aus der Zahl der selbständigen Verbindungen zu streichen und als Hydurilsäure, resp. deren saures Ammoniaksalz anzusprechen. Ihre komplizierte Bildung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Uramil ist aber nicht merkwürdig, da zum Beispiel auch das Alloxantin beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reichlich saures hydurilsaures Ammoniak liefert.

7-Acetyl-uramil.[17])

Während Uramil von Eisessig auch bei längerem Kochen gar nicht angegriffen wird, bildet es mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht ein Acetylderivat von der Formel



Behrend[18]) hat die Beobachtung gemacht, daß der Imidwasserstoff in dieser Gruppe nicht acetyliert werden kann. Es ist also

[15]) Ann. 56, 11.
[16]) Ann. 132, 303.
[17]) Ueber die Numerierung vgl. Fischer, B. 30, 558.
[18]) Ann. 251, 240.

von vornherein unwahrscheinlich, daß die Acetylgruppe in 7-N eingetreten ist, und für diesen Umstand spricht auch die Bildung zweibasischer Salze.

Das Acetyluramil wurde dargestellt, um ein substituiertes Uramil zu gewinnen und dasselbe zu einem entsprechend substituierten Murexid zu oxydieren. Allein trotz vielfacher Versuche ist es ebensowenig wie bei der ähnlich substituierten Pseudoharnsäure gelungen, einen gefärbten Körper zu erhalten.

Zur Darstellung des Acetyluramils werden 2 Teile feingepulvertes Uramil, 1 Teil geschmolzenes Natriumacetat und 15 Teile Essigsäureanhydrid unter Rückfluß etwa $^1/_2$ Stunde gekocht. Ohne in Lösung zu gehen, wird das Uramil dabei vollständig acetyliert. Ein großer Ueberschuß von Anhydrid ist nötig, um ein Zusammenbacken und Verkohlen des Uramils zu verhindern. Zur Reinigung wird das Acetylprodukt mit gewöhnlichem Ammoniak behandelt, bis der Geruch nicht mehr verschwindet, und das gebildete Ammonsalz aus heißem Wasser umkristallisiert. Säuert man dann eine konzentrierte kalte Lösung des Ammonsalzes mit Salzsäure an, so kristallisiert das Acetylprodukt in konzentrisch angeordneten, glasglänzenden Prismen, die sehr oft leicht gelblich gefärbt sind; sie enthalten kein Kristallwasser.

Analyse: 0,1921 g Substanz ergaben 0,2706 g CO_2 und 0,0701 g H_2O
0,1157 g „ „ 23,4 ccm N bei 18^0 und 723 mm

	C	H	N
Gefunden: %	38,42	4,08	22,57
Berechnet für $C_6H_7N_3O_4$: %	38,92	3,78	22,70

Das Acetyluramil reagiert sauer; es macht aus den Alkalicarbonaten Kohlensäure frei. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heißem leichter löslich. Beim Kochen mit Wasser wird es teilweise verseift, so daß es aus Wasser nicht gut umkristallisiert werden kann. Rascher erfolgt die Verseifung beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abscheidung der flimmernden Blättchen des Uramils. Beim Erwärmen reduziert es ammoniakalische Silberlösung.

Das Acetyluramil bildet sehr schön kristallisierende Salze. Die analysierten, durch Neutralisieren mit Kalilauge und Ammoniak dargestellten sind einbasisch. Da sie sich jedoch im Ueberschuß der angewandten Base leicht lösen, so ist es möglich, daß auch zweibasische Salze existieren. Aus den Alkalisalzen werden die Schwermetallsalze durch doppelte Umsetzung gewonnen. Die Alkalisalze sind schon in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem leicht löslich, die übrigen in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich schwer löslich.

Das Kalisalz bildet glasglänzende, anscheinend rhombische Prismen; es kristallisiert ohne Kristallwasser.

Analyse: 0,1601 g Substanz ergaben 0,0614 g K_2SO_4.
Gefunden: K: 17,21%; ber. für $C_6H_6N_3O_4K$: 17,49%.

Das Ammonsalz kristallisiert in feinen, verfilzten Nadeln. Sie haben nicht selten eine schwach gelbliche Farbe, da die Lösung des Salzes sich beim Kochen leicht rötlich färbt. Das Salz färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft rosa; es hält gleichfalls kein Kristallwasser.

Analyse: 0,1095 g Substanz ergaben 27,9 ccm N bei 15° u. 707 mm. Gefunden: N: 28,10%; berechnet für $C_6H_{10}N_4O_4$: 27.72%.

Das Silbersalz bildet feine weiße, zu Warzen vereinigte Nädelchen, die sich beim Kochen in der Flüssigkeit schwärzen.

Das Baryt- und das Bleisalz bilden feine weiße Nadeln, die zu charakteristisch nierenförmigen Aggregaten vereinigt sind.

Das Kupfersalz bildet gelbgrüne, rhombische Täfelchen.

Oxydation von Uramil mittels Kaliumpermanganat.

Wie das Verhalten des Uramils gegen Alkalien sehr verschiedenartig ist je nach den Versuchsbedingungen, so mannigfaltig sind auch die Produkte der Oxydation je nach Wahl des Oxydationsmittels.

Verdünnte Salpetersäure greift, wie Liebig und Wöhler[19]) gefunden, lebhaft an und bildet Alloxan. Einwirkung von Silberoxyd oder Quecksilberoxyd, von Luftsauerstoff oder unterchloriger Säure bei Gegenwart von Alkali führen zum Murexid. Auch Jod oxydiert eine alkalische Lösung von Uramil. Während aber auch hier reichliche Mengen von Murexidkalium isoliert werden können, wird unter sonst gleichen Verhältnissen aus Uramil durch Kaliumpermanganat keine Spur Murexid gebildet, obwohl das Oxydationsmittel sofort reduziert wird. Die Oxydation verläuft in ganz anderem Sinne. —

Man übergießt reines, namentlich schwefelsäurefreies Uramil mit etwa dem anderthalbfachen Gewicht 50% Kalilauge, so daß ein ganz dicker Brei entsteht, und läßt einige Zeit stehen, wodurch die ganze Masse zu Dikaliumuramil erstarrt (S. 15). Dieses löst sich nun leicht in relativ wenig kaltem Wasser. Nun oxydiert man unter Kühlung mit Eiswasser durch vorsichtiges Zufließenlassen einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung, bis in einer Tüpfelprobe auf Fließpapier eine Grünfärbung die Gegenwart von Manganat anzeigt. Dieses zerstört man eventuell durch wenig Alkohol und filtriert vom Braunstein ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure versetzt, so daß es eben noch alkalisch reagiert, und im Vakuum auf ein kleines Volumem eingeengt. Auf vorsichtigen Zusatz von Methylalkohol wird ein öliges Kalisalz gefällt, das nach einiger Zeit in hackenartig gebogenen Kristallen anschießt. Ein großer Teil der Fällung — namentlich auf Zusatz von mehr Alkohol — bleibt jedoch auch nach längerem Stehen ölig und ist durch keinerlei Reinigung zum Kristallisieren zu zu bringen; auch andere kristallisierte Salze, z. B. Barytsalze, lassen sich nicht daraus gewinnen.

[19]) Ann. 26, 275 und 314.

Die Kristalle werden auf Ton vom anhaftenden Syrup befreit, in kaltem Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Methylalkohol wieder ausgefällt. Auch bei dieser Behandlung bleiben die letzten Fällungen des vorher schon kristallisierten Salzes ölig, was auf eine teilweise Zersetzung des Salzes zu deuten scheint.

Die Analyse der zweimal aus Wasser und Methylalkohol umkristallisierten, lufttrockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

I 0,2340 g Substanz verloren bei 110° 0,0129 g H_2O und ergaben 0,1914 g CO_2 und 0,0461 g H_2O,
0,1423 g Substanz ergaben 0,0658 g K_2SO_4.

II 0,1998 g Substanz verloren bei 110° 0,0112 g H_2O und ergaben 0,0861 g K_2SO_4,
0,1849 g Substanz ergaben 0,1541 g CO_2 und 0,0465 g H_2O
0,1013 g Substanz ergaben 17,8 ccm bei 15° und 719 mm

		C	H	N	K	H_2O
Gefunden	% I:	22,31	2,81		19,70	5,51
	% II:	22,73	2,82	19,70	19,36	5,60

Daraus berechnet sich die Formel $C_4H_4N_3O_4K \cdot \frac{1}{2} H_2O$

	C	H	N	K	H_2O	
welche	23,41	2,44	20,48	19,02	4,50	verlangt.

Die zu dieser Verbindung gehörige freie Säure ist nicht beständig. Säuert man das Kalisalz mit Mineralsäuren oder auch mit Essigsäure an, so beginnt schon in der Kälte teilweise Zersetzung unter Kohlensäure-Entwicklung. Erwärmt man die essigsaure Lösung des Kalisalzes auf etwa 40°, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, so erfolgt auf Zusatz von Methylalkohol die Fällung eines Syrups, der bald großenteils kristallinisch erstarrt. In Wasser gelöst und mit Methylalkohol wieder ausgefällt, kristallisieren kleine, undeutlich ausgebildete Prismen, aus verdünnter wässeriger Lösung mit sehr viel Methylalkohol undurchsichtige Kristallkugeln: ganz dieselben Kristallisationserscheinungen, die saures alloxansaures Kali zeigt. Die Analyse bestätigte, daß saures alloxansaures Kali vorlag.

0,2492 g lufttrockener Substanz zeigten bei 115° keine Gewichtsabnahme und erg. 0,2160 g CO_2 u. 0,0400 g H_2O
0,1777 g Substanz ergaben 0,0808 g K_2SO_4
0,1336 g „ „ 16,0 ccm N bei 11,5° und 729,5 mm.

	C	H	N	K
Gefunden:	23,64	1,80	13,75	20,40
Ber. für $C_4H_3N_2O_5K$:	24,24	1,51	14,14	19,69

Die Entwicklung von Kohlensäure steht demnach mit der Bildung der Alloxansäure offenbar nicht in direktem Zusammenhang, rührt vielmehr von einer Nebenreaktion her.

Im Filtrat des mit Methylalkohol gefällten Salzes findet sich reichlich essigsaures Ammoniak; es ist also Ammoniak abgespalten worden.

Ebensowenig beständig wie gegen Säuren ist die Verbindung $C_4H_4N_3O_4K$ gegen Alkalien. Hält man die alkalische Lösung des Salzes längere Zeit bei nur 40^0, so wird Ammoniak abgespalten und man erhält neutrales alloxansaures Kali auf Zusatz von Alkohol in glänzenden alloxantinähnlichen Prismen.

Analyse:

0,3141 g lufttrockene Substanz verloren bei 115^0 0,0487 g H_2O,
0,1354 g bei 115^0 getrockn. Substanz erg. 14.5 ccm N (21^0, 723 mm).

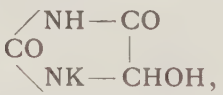
	Gefunden: % $2^1/_2$ H_2O:[20])	15,60	N:11,82
Ber. für $C_4H_2N_2O_5K_2 . 3 H_2O$ %		15,50	11,42

Dieses Salz erhält man daher auch, wenn man bei der oben beschriebenen Darstellung nicht mit Essigsäure abstumpft, sondern die alkalische Lösung direkt eindampft und dann mit Alkohol fällt.

Weder durch Natrium-amalgam noch durch Schwefelammon oder Schwefelwasserstoff kann die Verbindung wieder zu Uramil reduziert werden. Saure Reduktionsmittel verbieten sich wegen der Zersetzlichkeit mit Säuren von selbst.

Das Salz $C_4H_4N_3O_4K$ ist isomer mit dem von Strecker durch alkalische Oxydation von Harnsäure dargestellten, von Medicus[21]) beschriebenen oxonsauren Kali.

Soweit die Angaben über dieses Salz reichen, scheint sich auch sein Verhalten mit dem des Oxydationsproduktes aus Uramil zu decken. Doch liefert das oxonsaure Kali bei der Zersetzung mit Essigsäure unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure Kaliumglyoxylharnstoff



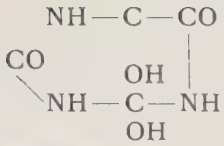
während bei Einwirkung von Essigsäure auf die beschriebene Verbindung alloxansaures Kali isoliert wurde. Dieser Widerspruch ist jedoch keineswegs unüberwindlich. Denn da bei dieser Zersetzung auch Kohlensäure-Entwicklung beobachtet wurde, so ist es denkbar, daß auch hier eine Nebenreaktion — unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak — zum Kaliumglyoxylharnstoff führt, der sich aber der Isolierung entzog und sich in dem nicht zur Kristallisation zu bringenden Syrup befand. Jedoch war eine genaue kritische Vergleichung mit oxonsaurem Kali zur Prüfung dieser Annahme nicht möglich, da ich nicht in der Lage war, den langwierigen Weg zu seiner Darstellung zu wiederholen.

Medicus gibt[22]) von der Struktur der Oxonsäure folgendes, experimentell nicht bewiesenes Bild:

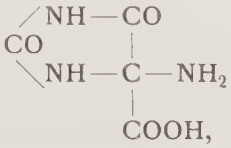
[20]) Ueber den Wasserverlust vgl. Schlieper, Ann. 55, 265. Die Angabe Schl., das neutrale alloxansaure Kali reagiere neutral, ist nicht richtig; eine nach seiner Vorschrift dargestellte, sorgfältig gereinigte und schön kristallisierte Probe des Salzes reagierte stark alkalisch. —

[21]) Ann. 175, 232.

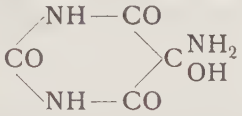
[22]) Ber. 10, 545.



Dieselbe könnte aber nach ihrer Entstehung aus Harnsäure ebenso gut folgendermaßen konstituiert sein

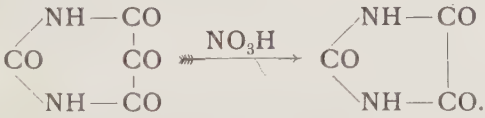


so daß sie als Amidohydantoïncarbonsäure zu bezeichnen wäre. Diese letztere Formel kann aber auch für das Oxydationsprodukt aus Uramil als sehr wahrscheinlich betrachtet werden; denn die Verbindung kann nicht mehr zu Uramil reduziert werden, ist also kein Oxyuramil

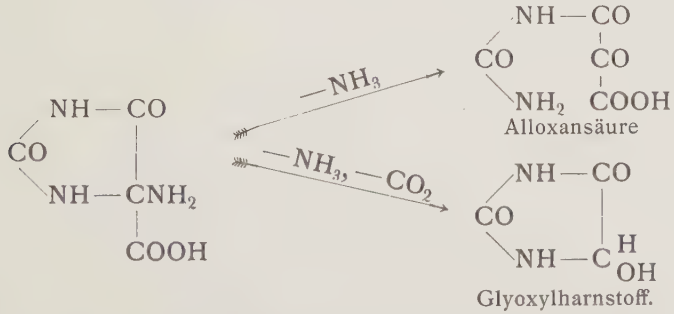


(worauf die empirische Zusammensetzung gleichfalls stimmen würde).

Der in der ersten Formulierung anzunehmende Uebergang des Sechsrings in den Fünfring ist durch eine analoge Reaktion schon bekannt; Alloxan geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in Parabansäure über:



Die Zersetzung mittels Essigsäure wäre dann folgendermaßen zu erklären:



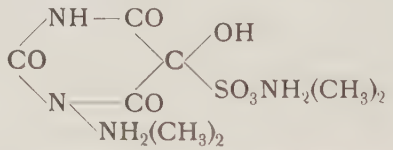
Soweit demnach die Kenntnis der neuen Verbindung reicht, könnte dieselbe als Amidohydantoïncarbonsäure bezeichnet werden. Eine endgültige Lösung der Frage nach der Konstitution zu geben, war ich aber nicht imstande, da die Ausbeuten stets sehr unbefriedigende waren und auch das Ausgangsmaterial selbst, das Uramil, nur schwierig zu beschaffen ist.

Es war nicht ausgeschlossen, daß durch analoge Durchführung der Oxydation mit einem substituierten Uramil die angegebene Konstitutionsformel gestützt werden konnte. Zu einem solchen Versuch wurde die Pseudoharnsäure gewählt. Verfährt man nun ganz ebenso wie bei der Oxydation des Uramils (S. 26) angeben — indem man reines pseudoharnsaures Kali mit möglichst wenig Kalilauge kalt in Lösung bringt —, so kristallisiert beim Versetzen mit Alkohol in nahezu quantitativer Ausbeute ein Kalisalz in prächtigen Prismen, das sich aber als neutrales alloxansaures Kali erweist.

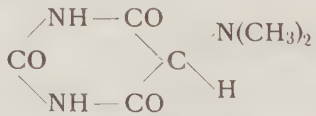
(gefunden: H_2O 16,13%; K: 26,14%
berechnet: 15,50% 26,90%).

Ein Produkt, das ähnlich wie beim Uramil noch die unveränderte Anzahl Atome Stickstoff im Molekül enthält, konnte also hier nicht isoliert werden. Schon beim Uramil hat sich ein solches Produkt als sehr unbeständig gezeigt, hier scheint es in der alkalischen Lösung überhaupt nicht mehr existenzfähig zu sein; im Hinblick auf das Endprodukt scheint aber die Reaktion dennoch im selben Sinne zu verlaufen.

Alloxandimethylaminsulfit.



Aus später zu erörternden Gründen wäre es sehr wünschenswert gewesen, das 7-Dimethyluramil



zu erhalten. Es ist jedoch nicht gelungen, diese Verbindung durch entsprechende Modifizierung der Bildungsweisen des Uramils zu gewinnen.

Kocht man Alloxantin mit einer Lösung von Dimethylaminacetat, so bleibt die Lösung klar, beim Einengen scheidet sich kein substituiertes Uramil ab, sondern dialursaures Dimethylamin in glänzenden quergestreiften Prismen. — Versucht man, aus dialursaurem Dimethylamin analog dem S. 13 beschriebenen Versuche durch trockenes Erhitzen Wasser abzuspalten, so verschmiert das Salz unter Braunfärbung schon bei etwa 130°, und es läßt sich daraus nur eine kleine Menge Hydurilsäure isolieren. Endlich führt die direkte Methylierung des Uramil zum 1,3 Dimethyluramil (S. 16).

Aber auch der sonst einfachste Weg, die Abspaltung der Sulfogruppe aus dem entsprechenden thionursauren Salz mittels Säuren, versagt hier vollständig. Fischer hat auf diese Weise (durch Kombination von Methylaminsulfit mit den entsprechenden Alloxanen und

darauf folgende Spaltung) 7-monoalkylierte Uramile, z. B. 7-Methyl-,[23]) 1,7-Dimethyl-,[24]) 1,3,7-Trimethyluramil[25]) ohne Schwierigkeit erhalten.

Aus Alloxan und neutralem Dimethylaminsulfit erhält man zwar auch eine sehr schön kristallisierte Verbindung, welche sich in der Zusammensetzung von dem zu erwartenden dimethylthionursauren Dimethylamin nur durch den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser unterscheidet. Allein beim Spalten dieser Verbindung wird kein entsprechendes Uramil unter Austritt von Schwefelsäure gebildet, wie dies sonst bei thionursauren Salzen der Fall ist, sondern die schweflige Säure entweicht nahezu quantitativ und Alloxan wird unverändert zurückgewonnen.

Zur Darstellung der Verbindung werden 4 g 33% Dimethylaminlösung unter guter Kühlung mit schwefliger Säure gesättigt und dann mit Dimethylaminlösung neutralisiert. Hierzu gibt man eine konzentrierte wässerige Lösung von 4 g Alloxan und erwärmt die Mischung etwa $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade. Man engt dann im Vakuum bei etwa 40^0 stark ein, wobei sich die Flüssigkeit allmählich mit einem Brei von haarfeinen nadeligen und derben prismatischen Kristallen erfüllt.

Analyse:

I. 0,2291 g im Exsikkator getrocknete Substanz ergab 0,2479 g CO_2 und 0,1455 g H_2O
0,1850 g Substanz ergab 29,3 ccm N bei $14{,}5^0$ und 709 mm
0,1961 g „ „ 0,1413 g Ba SO_4 nach Carius.

II. 0,1971 g im Exsikkator getrocknete Substanz ergab 0,2143 g CO_2 und 0,1220 g H_2O
0,1286 g Substanz ergab 20,4 ccm bei 14^0 und 711 mm
0,1324 g „ „ 0,1007 g Ba SO_4 nach Carius.

	C	H	N	S
Gefunden I: %	29,51	7,10	17,55	9,89
II: %	29,65	6,92	17,66	10,44
Ber. f. $C_8H_{18}N_4O_7S$ %	30,57	5,73	17,83	10,19

Analyse I ist mit haarfeinen nadeligen, Analyse II mit prismatischen Kristallen durchgeführt; sie sind Kristallformen ein und derselben Verbindung. Beide sind in kaltem Wasser spielend löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie lassen sich aus sehr verdünntem heißen Alkohol oder durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol bequem umkristallisieren. Meist fallen hierbei zuerst feine Nadeln, dann große Prismen. Es wurde jedoch auch beobachtet, daß ein Präparat, das ausschließlich aus prismatischen Kristallen bestand, beim Umkristallisieren aus wasserhaltigem Holzgeist ausschließlich in feinen Nadeln kristallisierte, die sich unter der Flüssigkeit nach einigen Tagen in die derbe Form zurückverwandelten.

---

[23]) B. 30, 561.
[24]) B. 30, 3095.
[25]) B. 30, 564.

In trockenem Zustand färbt sich die Verbindung an der Luft schwach rosarot. Beim Erhitzen auf 120° tritt Geruch nach Dimethylamin auf. Die Verbindung färbt sich dabei prachtvoll tiefrot und nimmt, in der Reibschale verrieben, sehr schönen Murexidglanz an (siehe S. 50).

Versetzt man eine wässerige Lösung der Verbindung mit verdünnter Salzsäure und erwärmt, so entweicht reichlich schweflige Säure. Läßt man erkalten, wenn der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, so kristallisiert nach einigem Stehen etwas Alloxantin, das an der Kristallform und der violetten Fällung mit Barytwasser leicht kenntlich ist. Verdampft man das Filtrat vom Alloxantin im Vakuum zur Trockne, so hinterbleibt eine undeutliche Kristallmasse, aus der mit wenig Alkohol das salzsaure Dimethylamin ausgezogen werden kann. Der Rückstand ist als Alloxan an der Blaufärbung mit Ferrosulfat kenntlich. Das Alloxantin, das stets nur in kleiner Menge auftritt, verdankt hier seine Entstehung einer reduzierenden Wirkung der durch die Salzsäure in Freiheit gesetzten schwefligen Säure. Von einem substituierten Uramil ist keine Spur aufzufinden.

Die wässerige Lösung des Salzes kann einige Zeit gekocht werden, ohne daß Zersetzung eintritt; sie färbt sich dabei hellrot. Um zu versuchen, ob eine Umsetzung zu dimethylthionursaurem Salz nicht bei höherer Temperatur zu erzielen ist, wurde eine konzentrierte wässerige Lösung des Salzes unter Zusatz von einigen Tropfen Dimethylamin im Einschmelzrohr eine Stunde auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich viel Kohlensäure, die Flüssigkeit enthielt nur mehr Schwefelsäure, schweflige Säure, Ammoniak und Dimethylamin, war also vollständig zerstört worden.

Die Verbindung von Alloxan mit Dimethylaminsulfit vermag durch doppelte Umsetzung — auch mit Schwermetallsalzen — eine Reihe von Salzen zu bilden, die sämtlich sehr schön kristallisiert und unbegrenzt beständig sind. Zwei Moleküle Dimethylamin sind in ihnen durch zwei Äquivalente einer anderen Base ersetzt; aus allen entweicht beim Ansäuern schweflige Säure.

Versetzt man eine ziemlich konzentrierte wässerige Lösung der Verbindung mit Chlorammonium, so kristallisieren nach einiger Zeit glänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop die Form rechteckiger Tafeln zeigen. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich und können ohne Zersetzung umkristallisiert werden.

Analyse:

0,1798 g im Exsikkator getrockneter Substanz ergaben 0,1157 g CO_2 und 0,0823 g H_2O

0,1556 g Substanz ergaben 31,5 ccm N bei 15° und 715 mm

0,1971 g Substanz ergaben 0,1741 g $BaSO_4$ nach Carius.

	C	H	N	S
Gefunden %	17,55	5,12	22,57	12,05
Ber. für $C_4H_{10}N_4O_7S$ %	18,60	3,88	21,71	12,40

Ganz ebenso läßt sich durch Umsetzen mit Chlorkalium das Kalisalz gewinnen, das in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich ist und daraus in derben Prismen kristallisiert.

Analyse:

0,2070 g lufttrockene Substanz verloren bei 115° 0,0123 g H_2O
0,1715 g „ „ ergaben 0,0941 g CO_2 und 0,0237 g H_2O
0,1272 g „ „ „ 11,2 ccm N bei 16,5° u. 725 mm
0,2107 g „ „ 0,1578 g $BaSO_4$ nach Carius
0,2120 g „ „ 0,1153 g K_2SO_4

	C	H	N	S	K	1 H_2O
Gefunden %	14,96	2,19	9,92	10,28	24,42	5,94
Ber. f. $C_4H_2N_2O_7SK_2 + H_2O$	15,09	1,26	8,81	10,06	24,53	5,66

Mit Chlorbarium erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der allmählich, rascher beim Erwärmen, kristallinisch wird. Wenn man stark verdünnte Lösungen heiß vermischt und langsam erkalten läßt, erhält man das Bariumsalz in großen, farblosen, lanzettförmigen Nadeln; es ist in kaltem und heißem Wasser sehr schwer löslich.

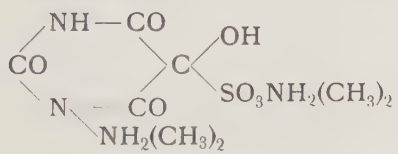
Analyse:

0,4723 g lufttrockene Substanz verloren bei 115° 0,0245 g H_2O
0,1732 g „ „ ergaben 0,0768 g CO_2 u. 0,0355 g H_2O
0,1752 g „ „ „ 12,6 ccm N bei 19° u. 717,5 mm
0,1735 g „ „ „ 0,1005 g $BaSO_4$
0,1881 g „ „ „ 0,1034 g $BaSO_4$ nach Carius.

	C	H	N	S	Ba	2 H_2O
Gefunden	12,09	2,29	7,94	7,56	34,09	5,19
Ber. für $C_4H_2N_2O_7S\,Ba + 2\,H_2O$	12,15	1,52	7,09	8,10	34,68	4,56

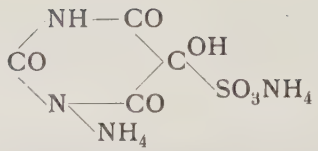
Das Bleisalz, mittels Bleiacetat dargestellt, fällt kalt gleichfalls gelatinös, warm kristallisiert es in kleinen warzigen Aggregaten. Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Versucht man, selbst unter Eiskühlung, dieses Salz mittels Schwefelwasserstoff zu zersetzen, so tritt sofort Reduktion unter Abscheidung von Schwefel ein.

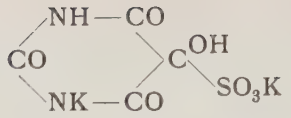
Aus den Ergebnissen der Analyse und nach dem beschriebenen Verhalten läßt sich für die Verbindung aus Alloxan und Dimethylaminsulfit ungezwungen folgende Formel aufstellen:



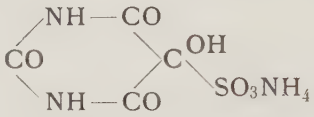
Alloxandimethylaminsulfit.

Aus ihr entstehen die anderen Salze durch Austausch des Dimethylamins gegen andere Basen:



und


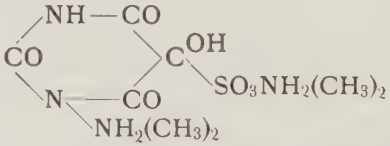
Diese Formulierung giebt ein einfaches Bild der Entstehung der Verbindung durch Anlagerung von schwefliger Säure an Alloxan und erklärt den leichten Zerfall in die Komponenten. Sie schließt sich an an die für Bisulfitadditionsprodukte der Aldehyde und Ketone gebräuchliche Formel:



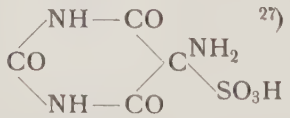
Alloxanammoniumbisulfit.[26])

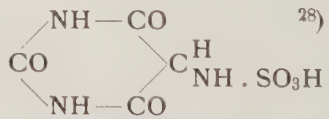
Wie aus einem Vergleich beider Formeln hervorgeht, unterscheiden sich die Bisulfitverbindungen nur um den Mindergehalt eines Äquivalentes Base von den neuen Körpern. Da sich beide Reihen von Verbindungen auf dieselbe Weise bilden und beim Ansäuern beide ganz gleich in ihre Komponenten zerfallen, so ist für beide auch die gleiche Konstitution wahrscheinlich.

In der Verbindung



ist es offenbar gelungen, ein Zwischenstadium in der Bildung der Thionursäure aus Alloxan zu fassen, das einen interessanten Schluß auf die Konstitution der ersteren gestattet. Es finden sich für ihre Konstitution zwei Formeln angegeben:

I


[27]) und II


[28])

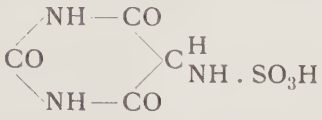
zwischen denen bis jetzt ein experimenteller Entscheid nicht erfolgt ist. Nachdem es aber, wie oben beschrieben, auf keine Weise möglich gewesen ist, bei Anwendung von Dimethylaminsulfit die entsprechend substituierte Thionursäure zu erhalten, sondern die Reaktion — die bei Anwendung von Ammoniak und primären Aminen glatt weiter geht — hier bei der Bildung eines einfachen Additionsproduktes stehen geblieben ist, so ist hier offenbar die Fortsetzung der Reaktion nicht möglich, d. h. die entsprechende Dimethylthionursäure kann sich nicht bilden. Dies ist aber nur bei Annahme der Formel II für die

[26]) Bisulfitverbindungen sind speziell von Alloxan in größerer Zahl bekannt und untersucht. (Pellizari, Ann. 248, 147.)

[27]) Schiff, Ann. 210, 132.

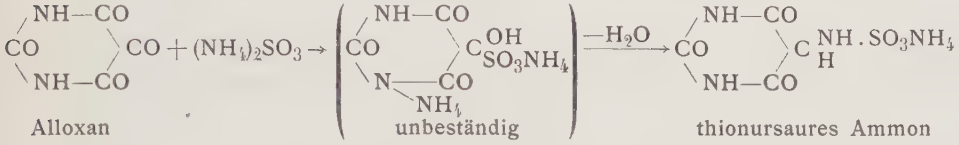
[28]) Beilstein, Handbuch, Band I, S. 1375.

Thionursäure möglich; nach Formel I müßten sekundäre Amine im selben Sinne wie primäre reagieren können. Für die Thionursäure ist demnach die Formel



sehr wahrscheinlich gemacht.

Umgekehrt ist es bei Annahme dieser Formel für die Thionursäure natürlich, daß bei Anwendung sekundärer Amine ein neutrales Suffitadditionsprodukt isoliert werden kann, für das bis jetzt kein Analogon existiert. Denn es kann sich nicht weiter verändern, während es bei Anwendung von Ammoniak und primären Aminen vielleicht auch intermediär entsteht, sich aber sofort unter Wasseraustritt in das entsprechende thionursaure Salz verwandelt.



Alloxan — unbeständig — thionursaures Ammon

Über das Murexid.

Einleitung.

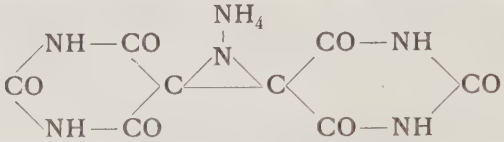
Das Murexid wurde im Jahre 1818 von Prout bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure entdeckt. Dasselbe erscheint durch seine sehr charakteristischen äußeren Eigenschaften, durch die rätselvolle Art seiner Entstehung und durch sein merkwürdiges chemisches Verhalten als eines der interessantesten Glieder der langen Reihe von Derivaten der chemisch und physiologisch gleich wichtigen Harnsäure.

Es ist daher kein Wunder, daß das Murexid seit seiner Entdeckung wiederholt Gegenstand intensivsten Studiums geworden ist. Nach dem Entdecker Prout haben nach einander Liebig und Wöhler,[29]) Fritzsche,[30]) Gmelin,[31]) Beilstein[32]) und andere das Murexid untersucht. Wenn auch diese Arbeiten viele wichtige Einzelbeobachtungen bezüglich des Murexids zutage förderten, so haben sie doch in die Konstitution dieses Körpers kein Licht zu bringen vermocht. Selbst die empirische Zusammensetzung desselben ist lange Zeit Gegenstand der Kontroverse gewesen und die von Beilstein ermittelte elementare Formel ist bisher noch ohne Bestätigung geblieben. Dies rührt wohl daher, daß es bis jetzt sogar an einer zuverlässigen Methode zur Darstellung größerer Mengen reinen Murexids gefehlt

[29]) Ann. 26, 319 ff.; 33, 120.
[30]) Ann. 32, 316.
[31]) Gmelin, Handbuch, Band 5, S. 320.
[32]) Ann. 107, 176.

hat. Es ist jedoch gelungen, ausgehend vom Alloxantin, einen Weg zu finden, der leicht und sicher beliebige Mengen dieses Körpers zu gewinnen gestattet. Derselbe wird zunächst im folgenden beschrieben werden.

Für das Murexid wurde von Gmelin auf Grund der Ergebnisse der Arbeiten von Liebig und Wöhler, Prout und Fritzsche eine Konstitutionsbetrachtung angestellt, welche zur Aufstellung der Formel



geführt hat, welche dann in die meisten Lehrbücher übergegangen ist.

Diese Formel des Murexids basiert auf der Annahme:

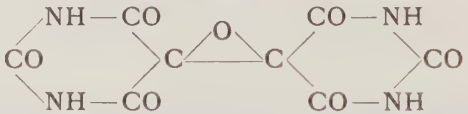
1. daß das Murexid die empirische Zusammensetzung $C_8H_8N_6O_6$ besitzt;

2. daß das Murexid das saure Ammonsalz einer im freien Zustand nicht beständigen Säure, der Purpursäure, darstellt, und daß der Zerfall der letzteren nach der von Beilstein aufgestellten Gleichung

$$\underset{\text{hypoth. Purpursäure}}{C_8H_5N_5O_6} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Uramil}}{C_4H_5N_3O_3} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4}$$

vor sich geht;

3. daß das Alloxantin die durch die Formel



auszudrückende Konstitution besitzt und die Bildung von Murexid aus Alloxantin und Ammoniak ein einfacher Vorgang ist, bei welchem Sauerstoff durch die Imidogruppe ersetzt wird.

Die ursprünglich von Prout ausgesprochene Meinung, daß das Murexid purpursaures Ammon ist, wurde von Fritzsche und später von Beilstein durch Darstellung einer Reihe von Salzen einwandsfrei bewiesen.

Die von Beilstein ermittelte Zusammensetzung wurde bestätigt gefunden durch erneute Analysen zweifellos reinen Murexids. Dagegen konnte mit ziemlicher Sicherheit bewiesen werden, daß das Alloxantin die ihm zuerteilte Formel nicht besitzt und daß der Zerfall des Murexids durch Säuren nicht im Sinne der von Beilstein aufgestellten Formel vor sich geht. So fallen die hauptsächlichsten Stützen für die obige Konstitutionsformel fort und die Frage nach der Konstitution des Murexids ist nach wie vor eine offene.

Bildungsweisen des Murexids.

Prout hat das Murexid durch Oxydation von Harnsäure mit Salpetersäure, Eindampfen und Neutralisieren mit Ammoniak erhalten. Dieselbe Methode haben auch Liebig und Wöhler zur Dar-

stellung des Murexids benutzt und eine genaue Beschreibung gegeben. Allein sie bemerken selbst,[33]) daß die Darstellung nach dieser Methode trotz genauer Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln aus unerklärlichen Gründen öfters mißlingt, und diese Erfahrung konnte bei vielen eigenen Versuchen, auf diesem Wege Murexid zu gewinnen, nur bestätigt werden. Unter den Bedingungen der Vorschrift von Liebig und Wöhler und bei scheinbar ganz gleichem äußeren Verlauf der Reaktion erhält man oft eine ziemliche Menge dieses Körpers, oft bleibt die Bildung desselben aber auch vollständig aus.

Die Methode Gmelins,[34]) über im Wasserbad erhitztes Alloxantin gasförmiges Ammoniak zu leiten, liefert ein unreines Murexid, das auf keine Weise vom unverändert gebliebenen Alloxantin getrennt werden kann, ohne daß Zersetzung eintritt.

Etwas sicherer ist die Darstellung nach der von Liebig und Wöhler gegebenen, von Beilstein[35]) etwas modifizierten Vorschrift aus Uramil und Quecksilberoxyd. Allein diese Methode erfordert das ziemlich umständlich darzustellende Uramil, und die Ausbeute ist auch hier keineswegs eine befriedigende — höchstens 30% der Theorie —, indem ein großer Teil des Uramils überoxydiert wird und die so entstehenden Oxydationsprodukte leicht auf das schon gebildete Murexid zersetzend einwirken. Eine kleine Verbesserung wurde durch die Beobachtung erzielt, daß das Murexid aus Lösungen durch Ammonsalze sehr leicht und vollständig ausgesalzen wird. Dadurch konnte wenigstens verhindert werden, daß während der sonst sehr trägen Kristallisation des Murexids eine weitere Zersetzung des noch in Lösung befindlichen Teiles eintrat.

Später wurde eine gute und absolut sichere Methode in der Oxydation von Uramil mit Jod gefunden, die allerdings zum purpursauren Kali führt.

Man löst Dikaliumuramil (S. 15) in Wasser, wobei man aber nicht höher als 40° erhitzen darf, da sonst Abscheidung von saurem Uramilkalium eintritt (S. 16). Die wieder erkaltete Lösung wird mit einer ätherischen Lösung von Jod geschüttelt, bis die ätherische Schicht nicht mehr entfärbt, also kein Jod mehr verbraucht wird. Während dieser Operation erwärmt sich die Lösung des Uramils ganz schwach, wird tiefdunkelrot und läßt dann plötzlich purpursaures Kali in reichlicher Menge fallen. Die Kristallisation dieses Salzes ist schon mit Beendigung der Oxydation vollendet, da das gebildete Jodkalium stark aussalzend wirkt. Man filtriert, wäscht sorgfältig nach, bis das Waschwasser tief gefärbt abläuft, und trocknet auf Ton. Manchmal ist es nötig, das hartnäckig anhaftende Jodkalium durch sorgfältiges Verreiben des getrockneten Salzes mit Wasser in einer Reibschale und nochmaliges Filtrieren zu entfernen. Die Methode hat den Vorteil, daß sie den nach den anderen Darstellungen schwer kontrollierbaren, aber äußerst schädlichen Ueberschuß an Base vermeidet. Immerhin bleibt aber auch hier nach der Gleichung:

---

33) Ann. 26, 321.

34) Gmelin, Handbuch, Band 5, S. 320.

35) Ann. 107, 178.

$$2\,C_4H_3N_3O_3K_2 + 2\,J + H_2O = C_4H_4N_5O_8K + 2\,JK + KOH + NH_3$$

Uramilkalium — purpursaures Kali

ein kleiner Überschuß an Alkali, der zusammen mit dem Oxydationsmittel einen Teil des Uramils zerstört. Als zur Aufklärung des Verlustes das Filtrat vom purpursauren Kali genau untersucht wurde, ergab sich, daß der Rest des Uramils direkt bis zur Oxalsäure oxydiert worden war. —

Alle die beschriebenen Methoden werden an Einfachheit und Ergiebigkeit durch die folgende übertroffen, die wie die Gmelinsche von dem leicht zu beschaffenden Alloxantin ausgeht.

In einer Schale werden 25 g Ammonacetat in 100 ccm Wasser gelöst und auf 70° erwärmt. Da das Ammonacetat meist etwas sauer reagiert, so neutraliert man mit verdünntem Ammoniak, bis die Flüssigkeit in der Wärme ganz schwach nach Ammoniak riecht. Dazu fügt man 15 ccm gewöhnliches 10%iges Ammoniak, das zuvor vollständig mit Kohlensäure gesättigt wurde. Andrerseits löst man 5 g Alloxantin in 200 ccm siedendem Wasser und gießt die etwa 80° heiße Lösung unter kräftigem Umrühren in die Lösung der Ammonsalze. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung färbt sich das Gemisch tief violett und das Murexid kristallisiert sofort in kleinen Kristallen, die sich als schwere Masse zu Boden setzen, während auf der Flüssigkeit sich größere, grünreflektierende Kristalle zeigen. Sobald die Lösung nur mehr schwach gefärbt ist, was nach 1—2 Minuten der Fall ist, wird das Murexid abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Das Filtrat bleibt noch einige Zeit klar, später setzt es etwas Uramil ab. Das auf diese Weise gewonnene Murexid ist direkt analysenrein; die Ausbeute beträgt bis zu 80% der Theorie. Es können nach dieser Methode beliebig große Quantitäten Alloxantin auf einmal verarbeitet werden; sie ist absolut sicher, sobald, wie angegeben, jeder irgend wesentliche Ueberschuß an freiem Ammoniak sorgfältig vermieden wird.

Es hat sich gezeigt, daß die Ausbeute und Qualität des Murexids bedeutend schlechter wird, wenn man an Stelle von Ammonacetat andere Ammonsalze anwendet. Dagegen kann bei diesem Versuch das Alloxantin durch eine Mischung molekularer Mengen von Alloxan und dialursaurem Ammoniak vertreten werden.

Man löst 20 g neutrales Ammonacetat in 40 ccm Wasser, erwärmt auf etwa 80° und gibt dazu 1,5 g Ammonkarbonat. Andrerseits löst man 1 g reines dialursaures Ammon und 1,3 g Alloxan zusammen in 40 ccm Wasser von 80° und gießt die nur schwach rote Lösung unter lebhaftem Umrühren zu der Ammonacetatlösung. Unter schwacher Kohlensäureentwicklung und tiefer Rotfärbung scheidet sich rasch schön kristallisiertes Murexid in reichlicher Menge ab (0,9 g). Der Schluß, der aus diesem Versuch auf die Konstitution des Alloxantins gemacht werden muß, soll später (S. 45) erörtert werden.

Liebig und Wöhler haben angenommen, daß die Murexidbildung stets von vorausgehender Bildung von Uramil abhängig sei. Die glatte Bildung des Murexids nach den beschriebenen Methoden zeigt

aber, daß dies nicht der Fall sein kann. Wäre das Uramil das primäre Produkt, so müßte es sich, da es viel schwerer löslich ist als Murexid, vor oder gleichzeitig mit diesem abscheiden. Wenn aber hier Uramil überhaupt erscheint, so tritt seine Abscheidung erst nach Beendigung der Bildung des Murexids und nur ganz allmählich ein, so daß es ganz klar ist, daß das Uramil umgekehrt seine Entstehung erst einer sekundären Zersetzung des Murexids verdankt.

Diese Auffassung gibt auch eine Erklärung der merkwürdigen Bildung von Uramil aus Alloxantin und Salmiak an die Hand. Die Bedingungen dieser Reaktion sind ähnlich denen, die oben zur Bildung von Murexid führen. Es färbt sich auch die Lösung bei dieser Reaktion stets ziemlich tief purpurrot. Allein hier fehlt der Überschuß an Base, und in der sauren Flüssigkeit wird das zuerst gebildete Murexid sofort wieder zerstört, und als Produkt der Reaktion erscheint das Uramil.

Die Bildung des Murexids aus Alloxantin mittels Ammonsalzen und Ammoniak gibt ferner die Erklärung dafür, warum die Liebigsche Methode der Murexidgewinnung aus Harnsäure und Salpetersäure so sehr unsicher ist. Man oxydiert hier Harnsäure mit Salpetersäure, wobei Alloxantin entsteht, neutralisiert in der Wärme mit Ammoniak, erzeugt also Ammonsalze, und gibt einen kleinen Überschuß von Ammoniak zu. Dies sind aber, wie oben beschrieben, die Bedingungen für eine gute Darstellung des Murexids. Ist nun im Augenblick des Neutralisierens viel Alloxantin in der Flüssigkeit, so entsteht auch reichlich Murexid; fehlt es an Alloxantin, so entsteht auch kein Murexid. Da nun aber das Alloxantin in salpetersaurer Lösung niemals beständig ist, sondern zu Alloxan weiter oxydiert wird, so ist die eben vorhandene Menge Alloxantin stets vom Zufall abhängig und mit ihr auch die Quantität des gebildeten Murexids.

Ähnlich ist auch die sog. Murexidprobe auf Harnsäure zu beurteilen. Der beim Eindampfen von Harnsäure mit Salpetersäure oder Chlorwasser bleibende Rückstand enthält stets Alloxantin, das entweder direkt durch Oxydation oder sekundär durch Zersetzung von Alloxan gebildet ist. Beim Betupfen mit Ammoniak werden Ammonsalze gebildet und dadurch eine mehr oder minder starke Murexidbildung hervorgerufen.

Empirische Formel des Murexids.

Aus einer Reihe von Analysen leiteten Liebig und Wöhler[36]) (unter Zugrundelegung der alten Äquivalente C = 6, N = 8) die Formel

$$C_{12}H_6N_5O_8$$

ab. Fritzsche[37]) fand

$$C_{16}H_8N_6O_{11}$$

Diese Formel korrigierte Gmelin[38]) um ein Atom Sauerstoff in

$$C_{16}H_8N_6O_{12}$$

[36]) Ann. 26, 326.
[37]) Ann. 32, 316.
[38]) Handbuch. 5, 320.

und Beilstein[39]) gab hierauf stimmende Analysenzahlen an. Den Durchschnitt der gefundenen Prozentzahlen und die theoretisch berechneten gibt folgende Tabelle:

	Liebig und Wöhler		Fritzsche	Beilstein	
	gefunden	berechnet	gefunden	gefunden	berechnet
C	34,08	34,26	34,91	34,18	33,80
H	3,00	2,79	2,83	3,11	2,82
N	32,90	33,06	30,79	30,35	29,58
O	30,02	29,89	31,47	33,80	32,36

Um die Frage nach der Zusammensetzung endgültig zu entscheiden, wurde purpursaures Ammon, d. i. Murexid, und purpursaures Natrium sorgfältig analysiert.

Das Murexid enthält ein Molekül Kristallwasser, das beim Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure in wenigen Tagen verschwindet. Bei 110° getrocknet, verliert es dann nichts weiter an Gewicht.

Analyse:

0,1965 g bei 110° getrocknete Substanz ergaben 0,2410 g CO_2 und 0,0546 g H_2O

0,1245 g Substanz ergaben 32,9 ccm N bei 18° und 722 mm

	C	H	N
Gefunden %	33,45	3,11	29,45
Ber. für $C_8H_8N_6O_6$ %	33,80	2,80	29,61

Durch doppelte Umsetzung mit Chlornatrium wurde das saure purpursaure Natrium dargestellt. Dasselbe kristallisiert in kleinen braunroten, gerade abgeschnittenen oder etwas eingekerbten Prismen, die, wenn sie etwas größer ausgebildet sind, lebhaften grünen Oberflächenglanz zeigen. An der Luft getrocknet, verliert das Salz bei 110° nichts an Gewicht. Nach dem Resultat der Analyse muß jedoch in demselben noch ein Molekül Wasser angenommen werden. Im Trockenkasten auf 160° erhitzt, verliert es auch tatsächlich an Gewicht, jedoch ist bei dieser Temperatur keine Gewichtskonstanz mehr zu erreichen, da bereits partielle Zersetzung eintritt.

Analyse:

0,2025 g Substanz ergaben 0,2316 g CO_2 und 0,0418 g H_2O
0,1585 g „ „ 33,2 ccm N bei 16° und 723 mm
0,1774 g „ „ 0,0388 g Na_2SO_4

	C	H	N	Na
Gefunden: %	31,19	2,31	23,54	7,09
Ber. für $C_8H_4N_5O_6Na_1H_2O$: %	31,27	1,95	22,79	7,49

[39]) Ann. 107, 176.

Die beiden Analysen bestätigen vollkommen die von Gmelin und Beilstein ermittelte empirische Zusammensetzung des Murexids; denn die Formel $C_{16}H_8N_6O_{12}$ ist in heute gebräuchlichen Atomgewichten geschrieben = $C_8H_8N_6O_6$. Es ist bemerkenswert, daß sich das purpursaure Ammon von allen anderen Salzen dieser hypothetischen Säure dadurch unterscheidet, daß sein Kristallwasser ganz leicht verschwindet, während die anderen Salze ein Molekül Wasser so fest gebunden enthalten, daß dasselbe ohne Zersetzung der Substanz nicht zu entfernen ist, wie wenn dasselbe zur Konstitution gehörte.

Außer dem schon von Fritzsche entdeckten Natriumsalz wurden noch zwei andere Natriumsalze des Murexids gefunden, ein grünes und ein rotes. Das erstere hat dieselbe Zusammensetzung wie das Fritzschesche braune Salz und ist als Isomeres desselben zu betrachten, das andere — rote — hat einen erheblich höheren Natriumgehalt und muß als neutrales Salz angesehen werden.

Bereitet man nämlich eine warm gesättigte Lösung des oben beschriebenen braunen Natriumsalzes, kühlt die Lösung unter Vermeidung von Kristallisation rasch ab und versetzt sie mit etwa $^1/_3$ Volumen einer kalt gesättigten Lösung von Natriumbikarbonat, so scheiden sich momentan äußerst feine, rein grasgrüne Nädelchen ohne jeden Reflex ab, welche die ganze Flüssigkeit dicht erfüllen und ihr ein beinahe gelatinöses Aussehen geben. Unter der Flüssigkeit färben sie sich nach einiger Zeit braun, so daß sie rasch filtriert und auf Ton getrocknet werden müssen. Getrocknet und zerrieben stellen sie ein dunkelgrünes Pulver — mit einem Stich ins Braune — dar.

Analyse:

0,2148 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° nichts an Gewicht und ergaben 0,2441 g CO_2 und 0,0403 g H_2O

0,2177 g Substanz ergaben 0,0565 g Na_2SO_4

0,1088 g „ „ 21,65 ccm N bei 16° und 723 mm

	C	H	N	Na
Gefunden %	31,00	2,10	22,36	8,42
Ber. für $C_8H_4N_5O_6NaH_2O$ %	31,27	1,95	22,79	7,49

Löst man das eben beschriebene oder das braune Natriumsalz in wenig verdünnter warmer Natronlauge und kühlt rasch ab, so kristallisiert ein neues kristallwasserhaltiges Natriumsalz in hochroten Nadeln, die gleichfalls gar keinen Reflex zeigen. Es kann aus Wasser ohne Alkaliverlust nicht umkristallisiert werden; daher stimmen auch die Analysenzahlen infolge mangelhafter Reinigung nur annähernd auf das neutrale Natriumsalz.

Analyse: 0,2081 g Substanz, an der Luft getrocknet, verloren bei 110° 0,0304 g an Gewicht und ergaben 0,0693 g Na_2SO_4

	Na	H_2O
Gefunden	10,80	14,61
Ber. für $C_8H_3N_5O_6Na_2 \cdot 3\,H_2O$	12,60	14,79

Zersetzung des Murexids durch Säuren.

In Berührung mit Säuren zerfällt das Murexid, da die freiwerdende Purpursäure unbeständig ist. Dieser Zerfall wurde von Liebig und Wöhler einerseits, von Beilstein anderseits untersucht, von beiden mit verschiedenem Resultat.

Liebig und Wöhler haben bei der Zersetzung des Murexids fünf Körper nachgewiesen: Ammoniak, Murexan,[40]) Alloxan, Alloxantin und Harnstoff.

Demgegenüber sollen nach Beilstein nur Alloxan, Uramil und Ammoniak primäre Zerfallsprodukte des Murexids sein, die beiden anderen sollen erst durch sekundäre Reaktionen entstehen. Der Zerfall wird nach ihm durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Murexid}}{C_8H_8N_6O_6} + H_2O = \underset{\text{Uramil}}{C_4H_3N_3O_3} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + NH_3$$

Beilstein hat zur Prüfung derselben keine eigenen Versuche angestellt. Er benutzte eine Angabe Liebig und Wöhlers,[41]) die bei der Zersetzung des Murexids durch verdünnte Säuren 46 Teile Uramil enthielten. Nach seiner Formel berechnete er 47 Teile Uramil. Dabei läßt er aber unberücksichtigt, daß Liebig und Wöhler in demselben Absatz einen Versuch erwähnen, der ihnen unerklärlicherweise nur 30 Teile Uramil lieferte; Löslichkeit oder Zersetzlichkeit des Uramils konnte, wie sie ausdrücklich hervorheben, die Ursache dieser Differenz nicht sein.

Dieser Widerspruch wurde bisher nicht aufgeklärt. Es wurde deshalb die Zersetzung des Murexids von neuem untersucht, und die Ergebnisse scheinen geeignet, von seiner Konstitution ein anderes Bild zu geben. — Es zeigte sich, daß der Zerfall scheinbar sehr verschieden verläuft, je nachdem man in der Wärme oder in der Kälte arbeitet.

1,35 g Murexid wurden in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Es schied sich in glänzenden Nädelchen Uramil ab, dessen Menge trocken 0,58 g = 43 Teile betrug. Das Filtrat vom Uramil wurde im Vakuum zur Trockne verdampft. Es kristallisierten neben Chlorammonium feine Nadeln von wasserfreiem Alloxan, das mittels Schwefelwasserstoff durch Ueberführung in Alloxantin identifiziert wurde.

Als aber 4 g purpursaures Kali in einer Reibschale kalt mit möglichst wenig (ca. 3 ccm) verdünnter Salzsäure so lange verrieben wurde, bis alles zersetzt war — was mehrere Stunden dauerte, blieb in reichlicher Menge ein ziemlich derb kristallisierter Rückstand. Derselbe wurde mit warmem Wasser ausgezogen, bis er an dieses nichts mehr abgab. Seine Menge betrug alsdann trocken 0,85 g und erwies sich als reines Uramil; dies entspricht 21 Teilen vom angewandten purpursauren Kali, während nach Beilstein 45 Teile hätten entstehen müssen. Dafür kristallisierten aus dem wässerigen Auszug

[40]) Das Murexan wurde von Beilstein als identisch mit dem Uramil nachgewiesen.

[41]) Ann. 26, 338.

1,0 g = 25 Teile Alloxantin, das in der Beilsteinschen Formel nicht vorgesehen ist. Das salzsaure Filtrat, von der Zersetzung herrührend, wurde im Vakuum zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wog 2,05 g; er enthielt außer Würfeln von Chlorkalium ausschliesslich schön ausgebildete Kristalle von Alloxan. Die Veraschung einer gewogenen Menge ergab, daß der Gesamtgehalt an Chlorkalium 0,3 g = 8 Teile betrug. Der Rest (2,05 -0,3) = 1,8 g (45 Teile) ist als reines Alloxan zu betrachten. Bei diesem Versuche ist eine Einwirkung der geringen Menge verdünnter Säure auf das Uramil und auch auf das Alloxan — etwa unter Bildung von Alloxantin — ausgeschlossen. Reines Alloxan, unter den gleichen Verhältnissen mit verdünnter Salzsäure behandelt, zeigt selbst nach längerer Zeit keine Veränderung, vor allem werden keine isolierbaren Mengen Alloxantin gebildet.

Diese Versuche beweisen, daß bei der Zersetzung der Purpursäure Uramil in ganz wechselnden Mengen gebildet wird und daß dafür Alloxantin in erheblicher Quantität auftritt. Die beiden Versuche stehen im selben Widerspruch zu einander wie die von Liebig und Wöhler und die Erklärung Beilstein. Es ist aber nicht schwer, diesen Widerspruch aufzuklären.

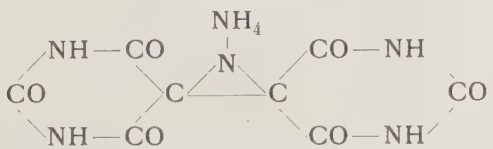
Denn es ist klar, daß der Zerfall in der Kälte ein genaueres Bild des primären Vorgangs bildet, und daß der Versuch in der Wärme das Resultat sekundärer Vorgänge spiegelt, wenn er auch in seinen Endprodukten scheinbar einfacher ist. Er bleibt nämlich das primär gebildete Alloxantin in der Kälte erhalten, während es in der Wärme mit Chlorammonium in Uramil und Alloxan zerfällt.

Der Zerfall des Murexids geht demnach wirklich so vor sich, wie ihn Liebig und Wöhler beschrieben haben. Nur der Harnstoff ist vielleicht in der Tat ein sekundäres Produkt, denn seine Entstehung konnte bei eigenen Versuchen nie beobachtet werden.

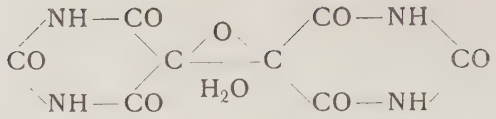
Jedenfalls geht aber schon aus dieser Reaktion hervor, daß das Murexidmolekül eine viel kompliziertere Struktur haben muß, als ihm die Gmelinsche Formel zuschreibt. Denn dieselbe läßt einen Zerfall des Murexids in der Art, daß drei Körper — Alloxan, Alloxantin und Uramil — als primäre Produkte entstehen, nicht erklärlich erscheinen.

Ueber das Alloxantin und seinen Zusammenhang mit dem Murexid.

Wie Seite 10 angedeutet, wird die Formel



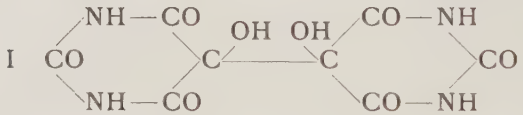
für das Murexid abgeleitet von der Formel für das Alloxantin



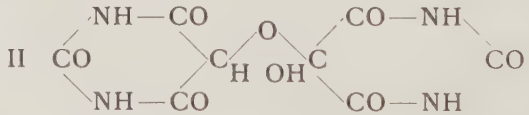
indem die Murexidbildung bei Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin in dem Ersatz des Brückensauerstoffs durch die Imidogruppe besteht. Wegen des Schlusses, der vom Alloxantin auf das Murexid gemacht wird, es ist notwendig, die Konstitution des ersteren einer kritischen Prüfung zu unterziehen.

Die obige Formel, welche in die meisten Lehrbücher übergegangen ist, ist vermutlich abgelesen aus der Tatsache, daß das Alloxantin direkt aus einem Molekül Dialursäure und einem Molekül Alloxan entsteht, und daß es glatt zu letzterem oxydiert, zu ersterem reduziert werden kann, demnach eine Zwischenstufe in der Oxydation zwischen beiden Körpern darstellt. Baeyer[42]) erklärt das Alloxantin für ein Biureïd, d. h. eine Verbindung zweier Moleküle eines einfachen Ureids, wobei ein Molekül Wasser ausgetreten ist; die Art dieses Wasseraustrittes bleibt nach Baeyer unbestimmt.

Dieser Wasseraustritt bei der Bildung des Alloxantins kann in doppelter Weise erfolgen. Er kann erstens zu der Verbindung



und diese Annahme ist, wie oben erwähnt, die bisher gebräuchliche. Der Wasseraustritt kann zweitens unter anhydridartiger Bindung beider Moleküle erfolgen:



Die Formel I nimmt zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen zweier Ureïdringe eine Bindung nach Art der Pinakone an. Es soll im folgenden der Nachweis erbracht werden, daß eine solche Kohlenstoffverbindung so gut wie ausgeschlossen ist, daß vielmehr die Formel II eine befriedigende Erklärung für die Eigenschaften des Alloxantins gibt.

Das Alloxantin bildet keine selbständigen Salze. Durch Einwirkung von Alkalien[43]) auf dasselbe entstehen stets nebeneinander dialursaure und alloxansaure Salze, und zwar schon in der Kälte.

Es müßte also unter dem Einfluß des Alkalis die Bindung —C C -

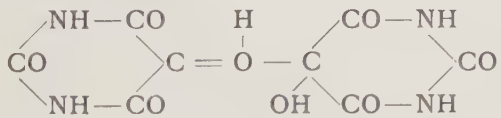
[42]) Ann. 130, 173.

[43]) Mit Ausnahme der Einwirkung von Barytwasser, wodurch ein sehr unbeständiges, violettes Bariumsalz entsteht; dessen Zugehörigkeit zum Alloxantin ist aber eine vollständig unbewiesene Annahme.

gesprengt werden. Wenn man dafür auch vielleicht noch analoge Fälle finden kann, so ist es doch nicht glaublich, daß auch Chlorammonium dieselbe Wirkung haben sollte. Dies müßte aber der Fall sein, denn Alloxantin zerfällt beim Kochen mit Salmiaklösung in einfache Ureïde, wie in Alloxan und Uramil. Auch Kochen mit Dimethylaminacetat mußte diese Wirkung haben, denn dabei entsteht reichlich dialursaures Dimethylamin. Ferner reagiert Alloxantin mit Hydroxylamin unter Bildung von Violursäure, dem Oxim des Alloxans; eine Einwirkung von Hydroxylamin auf eine Gruppe in dem Sinne, daß eine Spaltung des Moleküls eintrete, ist bis jetzt nicht beobachtet. Das Alloxantin gibt auch die für Alloxan charakteristische Reaktion mit Ferrosulfat.

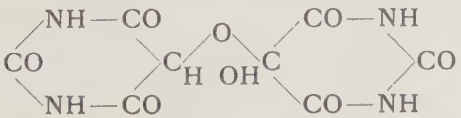
Selbständige Reaktionen zeigt demnach das Alloxantin überhaupt nicht, es reagiert vielmehr stets so, als ob seine beiden Komponenten, Dialursäure und Alloxan, in ihm getrennt vorhanden wären. Dem entspricht auch die Tatsache, daß das Alloxantin in seiner Wirkung durch ein Gemisch molekularer Mengen von Alloxan und neutralem dialursauren Ammoniak vertreten werden kann. Ein solches Gemisch enthält kein Alloxantin, denn dasselbe müßte bei der Konzentration der bei dem Versuche Seite 38 angewandten Lösung nahezu völlig auskristallisieren; es enthält auch keinesfalls Salze des Alloxantins, denn diese sind ja nicht existenzfähig, wie oben beschrieben wurde, sondern enthält die unveränderten Komponenten. Und doch bildet diese Mischung (S. 38), in der man keine Bindung der Moleküle von Alloxan und dialursaurem Ammoniak annehmen kann, mit Ammonsalzen genau ebenso leicht und ebensoviel Murexid wie eine äquivalente Menge Alloxantin.

Alle diese Reaktionen sprechen gegen eine Bindung der mittleren Kohlenstoffatome beider Ureïde im Molekül des Alloxantins, wie sie die oben aufgestellte Formel I darstellt. Dagegen lassen sie sich sämtlich durch andere Formulierungen befriedigend erklären. Der lockere Zusammenhang des Dialursäure- und des Alloxanmoleküls im Alloxantin kann nämlich dadurch zu stande kommen, daß der mit dem mittelständigen Kohlenstoffatom des Alloxans doppelt gebundene Sauerstoff vierwertig wird und mit einem Molekül Dialursäure ein Oxoniumsalz von der Formel



bildet.

Noch einfacher ist aber die Annahme einer anhydridartigen Bindung der beiden Moleküle, wie sie die oben gegebene Formel II zeigt:

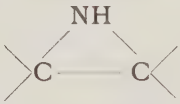


Das Alloxantin stellt nach dieser Auffassung ein Anhydrid zwischen einem Molekül Dialursäure und einem Molekül Alloxan dar, das aber bei allen Reaktionen unter Wasseraufnahme in seine Komponenten gespalten wird, die dann ihren Eigenschaften entsprechend reagieren.

Die Entscheidung zwischen diesen beiden letzteren Formeln muß vorläufig offen gelassen werden; jedenfalls kann aber nach den obigen Ausführungen an einer unmittelbaren Bindung der mittelständigen Kohlenstoffatome im Alloxantin, die das letztere als ein pinakonartiges Derivat des Alloxans erscheinen ließe, nicht festgehalten werden, und diese Erkenntnis zieht die Verwerfung der bisherigen Murexidformel nach sich, da dieselbe gefolgert wurde aus der pinakonartigen Formel des Alloxantins. Ueberdies wird im folgenden gezeigt, daß die Bildung von Murexid durch Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin kein so einfacher Vorgang sein kann, wie es der Ersatz des Brückensauerstoffs im pinakonartigen Molekül des Alloxantins durch die Imidogruppe sein würde.

Versuche zur Gewinnung substituierter Murexide.

Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, daß für eine Atomgruppierung



im Molekül des Murexids bis jetzt keine experimentellen Belege erbracht werden können, daß sogar eine solche Gruppierung äußerst unwahrscheinlich ist. Die einfache Konstitution, die Gmelin dem Murexid gegeben, kann weder aus seinem Zusammenhang mit dem Alloxantin, noch aus seinen Bildungsweisen und seiner Zersetzung abgeleitet werden. Diese Vorgänge verlaufen viel zu verwickelt, um einen solchen Schluß zu gestatten. Man gewinnt vielmehr aus diesen komplizierten Reaktionen den Eindruck, daß auch das Molekül des Murexids von entsprechend komplizierter Natur sein muß. Dieser Eindruck wird verstärkt durch zahlreiche im folgenden beschriebene Versuche.

Man konnte hoffen, in die Rolle, welche die nicht den Ureïdringen angehörigen Stickstoffatome im Murexidmolekül spielen, einen Einblick durch die Darstellung von an diesen Stickstoffatomen substituierten Murexiden zu gewinnen.

Die Ausführung derartiger Versuche war im Anschluß an die besten Bildungsweisen des Murexids auf doppeltem Wege möglich. Es wurde erstens die Seite 38 beschriebene vorzügliche Methode zur Darstellung von Murexid aus Alloxantin und Ammoniak zur Gewinnung substituierter Murexide zu benützen versucht, indem an Stelle von Ammoniak Methylamin, Äthylamin und Dimethylamin angewandt wurden. Allein trotz mannigfacher Änderungen in den Versuchsbedingungen gelang bei Anwendung dieser drei Basen niemals die Isolierung eines Murexides. Stets trat im Verlaufe der

Versuche eine Rotfärbung von schwankender Intensität auf, allein dieselbe verschwand bald wieder und es konnte bei Anwendung von Methyl- und Äthylamin nur 7-Methyl- und 7-Äthyluramil, bei Anwendung von Dimethylamin nur dialursaures Dimethylamin isoliert werden.

Zweitens konnten 7-N-substituierte Uramile durch Oxydation oder durch Einwirkung von Alloxan in entsprechend substituierte Murexide übergeführt werden. Von zwei derart substituierten Uramilen, der Pseudoharnsäure und dem Acetyluramil, ist es schon bekannt, daß sie nicht in dem gewünschten Sinne oxydiert werden können (Seite 25). Ein weiterer Versuch wurde, da das 7-Methyluramil schwer rein zu erhalten ist, mit dem 7-Äthyluramil angestellt. Es konnte hier auch wirklich eine prachtvoll rote Verbindung isoliert werden, allein Eigenschaften und Analyse zeigten, daß hier nichts anderes vorlag als das gewöhnliche Murexid $C_8H_8N_6O_6$. Die Ausführung eines Versuches mit 7-Dimethyluramil war nicht möglich, da dasselbe, wie Seite 30 ff. ausgeführt wurde, nicht dargestellt werden konnte. Dagegen geht das dort beschriebene Alloxandimethylaminsulfit beim Erhitzen auf 120^0 unter Entweichen von schwefliger Säure und Dimethylamin und unter Abspaltung von schwefelsaurem Dimethylamin in einen murexidartigen Körper über, in dem man nach seiner Bildungsweise substituierten Stickstoff annehmen konnte. Derselbe erwies sich jedoch gleichfalls als gewöhnliches Murexid.

Diese beiden Resultate waren zunächst vollkommen verblüffend; denn das Verschwinden der Alkylgruppen bei diesen Reaktionen war vollkommen unerklärlich. Allein weitere Versuche zeigten bald, daß gegen die Bildung substituierter Murexide offenbar ein großer Widerstand besteht, und daß stets eine tiefgreifende Reaktion zur Bildung von gewöhnlichem Murexid führt.

Bekanntlich reagiert Alloxan mit Ammoniak nicht unter Bildung von Murexid, sondern es entsteht, wie Liebig und Wöhler[44]) gefunden, die gallertartige Mycomelinsäure, deren Natur noch ganz unaufgeklärt ist. Vielfach variierte eigene Versuche, durch sehr vorsichtigen Zusatz von verschieden konzentriertem Ammoniak zu verschieden konzentrierter Alloxanlösung, ferner durch Behandeln des letzteren mit Ammonkarbonat mit und ohne Ammonacetatzusatz die bei dieser Reaktion stets vorübergehend auftretende Rotfärbung zu steigern und Murexid zu isolieren, mißlangen; es bildete sich stets nur mykomelinsaures Ammoniak.

Wesentlich anders und davon prinzipiell verschieden verläuft die Einwirkung von substituiertem Ammoniak auf Alloxan, indem hier die Bildung von Mykomelinsäure vollständig ausbleibt. Untersucht wurde vor allem das Verhalten mit Methylamin, Äthylamin und Glycocoll. Dabei geht das Alloxan zum größeren Teil in die entsprechenden alloxansauren Salze über; zum kleineren Teile entstehen sehr schöne murexidartige Körper, und es zeigt sich ganz unerwarteterweise, daß hier ausnahmslos Salze der gewöhnlichen Purpursäure vorlagen. Mit Methylamin und Äthylamin wurde direkt purpursaures Ammon, d. h.

---

44) Ann. 26, 304.

Murexid gebildet. Daß keine Aminsalze vorlagen, zeigte die Analyse mit Sicherheit, außerdem auch der Umstand, daß Behandeln mit Chlorammonium die erhaltenen Produkte in Aussehen und Zusammensetzung unverändert ließ. Aus Alloxan und Glycocoll entstand das Glycocollsalz der Purpursäure, das durch doppelte Umsetzung mit Salmiak purpursaures Ammon lieferte. In sämtlichen Verbindungen konnten durch Spaltung mit Salzsäure weder substituierte Uramile noch irgend welche andere alkylierte Produkte nachgewiesen werden.

A. Alloxantin und Aminbasen.

1. Methylamin.

Gibt man zu einer Lösung von 2 g Alloxantin in 40 ccm Wasser bei einer Temperatur von 80° 10 g einer 33% Methylaminlösung, welche mit 3,3 g Eisessig versetzt und dann mit Kohlensäure gesättigt wurde, so färbt sich die Flüssigkeit zwar tiefviolett, bleibt aber beim Abkühlen und selbst bei längerem Stehen klar. Sie kann also keine irgend bedeutenden Mengen Murexid enthalten. Säuert man nun schwach an und engt auf dem Wasserbad etwas ein, so kristallisiert reichlich 7-Methyluramil in feinen Nadeln. Seine Eigenschaften stimmen mit den von Fischer[45]) beschriebenen überein.

Analyse: 0,1161 g Substanz, bei 110° getrocknet, ergaben 27,6 ccm N bei 14,5° und 718 mm.
Gefunden N: 26,66 %; ber. für $C_5H_7N_3O_3$: N: 26,74 %.

2. Äthylamin.

Führt man den eben beschriebenen Versuch mit den entsprechenden Mengen von Äthylamin durch, so färbt sich die Flüssigkeit gleichfalls ziemlich intensiv rot, wird aber bald heller und setzt nach einigem Stehen eine voluminöse Masse ab, aus kleinen kugeligen Kristallaggregaten und derberen prismatischen Kristallen bestehend, deren Menge beim Einengen auf dem Wasserbade noch zunimmt. Aus wenig heißem Wasser umkristallisiert, erscheinen beim Erkalten große glänzende Tafeln; manchmal zeigen sich daneben noch feine Nadeln, jedoch stets in geringer Menge.

Nach der Analyse liegt das bis jetzt noch nicht beschriebene 7-Äthyluramil vor.

Analyse: 0,1884 g im Exsikkator getrockneter Substanz verloren bei 110° nichts an Gewicht u. erg. 0,2882 g CO_2 u. 0,0930 g H_2O
0,1397 g Substanz ergaben 30,7 ccm N bei 15° u. 715 mm

	C	H	N
Gefunden %	41,72	5,52	24,51
Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$ %	42,10	5,26	24,56

Das 7-Äthyluramil ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter löslich. Beim Umkristallisieren scheint teilweise Zersetzung stattzufinden, indem die wieder auskristallisierende Menge nicht der

[45]) B. 30, 561.

in Lösung gebrachten entspricht. In feuchtem Zustand rötet es sich an der Luft; es reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

3. Dimethylamin.

Verwendet man an Stelle von Äthylamin entsprechende Mengen von Dimethylamin und führt den Versuch wie oben durch, so zeigt sich nur schwache Rotfärbung. Engt man die Lösung im Vakuum ein, so erscheinen bei starker Konzentration glänzende quergestreifte prismatische Kristalle. Mit Calciumhydroxyd entwickeln sie in der Kälte brennbares Dimethylamin, beim Ansäuern der konzentrierten Lösung fallen schmale prismatische Kristalle, die unter dem Mikroskop den charakteristischen Uebergang in die rhombischen Prismen des Alloxantins zeigen. Die Kristalle sind demnach nichts anderes als dialursaures Dimethylamin, was auch ein Vergleich mit einer direkt aus Dialursäure dargestellten Probe des Salzes ergab.

B. Alloxan und 7-Äthyluramil.

1 g reines 7-Äthyluramil wurde in 50 ccm Wasser gelöst, dazu bei 80^0 eine konzentrierte Lösung von 1,25 g Alloxan und soviel gewöhnliches, mit Kohlensäure gesättigtes Ammoniak gegeben, bis die Flüssigkeit dauernd danach roch (ca. 3 ccm). Die Mischung färbte sich tiefpurpurrot, und beim Erkalten fielen reichlich rote Kristalle vom Habitus des Murexids. Als die Lösung durchsichtig geworden, wurde abfiltriert. Läßt man das Filtrat einige Zeit stehen, so kristallisieren charakteristisch sechsseitige Tafeln von unverändertem Äthyluramil aus; erwärmt man es dagegen von neuem auf etwa 80^0, gibt wieder 1 g Alloxan und soviel Ammoniak zu, daß der Geruch bestehen bleibt, so findet beim Abkühlen neuerdings eine sehr schöne Abscheidung der roten Kristalle statt, und diese Operation läßt sich noch etwa viermal wiederholen. Dann erst tritt keine Murexidbildung mehr ein; auffallenderweise ist dann im Filtrat Äthyluramil nicht mehr aufzufinden; es ist verschwunden, aber ohne daß es sich im Murexidmolekül wiederfände. Die Gesamtausbeute betrug etwas über 1 g.

Analyse: 0,1791 g im Exsikkator getrocknete Substanz verloren bei 110^0 nichts an Gewicht und ergaben 0,2239 g CO_2 und 0,0543 g H_2O
0,1377 g Substanz ergaben 36,6 ccm N bei 13^0 und 718 mm

	C	H	N
Gefunden %	34,09	3,39	29,97
Berechnet für $C_8H_8N_6O_6$ %	33,80	2,82	29,61

Nach dem Resultat der Analyse liegt gewöhnliches Murexid vor. Dies ergab auch die Zersetzung desselben mittels verdünnter Salzsäure. Das Murexid wurde in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Es fielen undeutlich ausgebildete, sehr schwer lösliche Kristalle, die in Alkali löslich waren und beim Ansäuern in flimmernden Kristallen wieder ausfielen. Die Analyse bestätigte, daß gewöhnliches Uramil vorlag.

Analyse: 0,1060 g Substanz ergaben 27,1 ccm N bei 15° u. 727 mm.
Gefunden N: 28,98 %; ber. für $C_4H_5N_3O_3$: N: 29,37 %.

Das salzsaure Filtrat von Uramil wurde im Vakuum zur Trockne verdampft. Es zeigten sich neben den charakteristisch verzweigten Kristallformen des Salmiaks ausschließlich feine glänzende Nadeln von wasserfreiem Alloxan, das durch Schwefelwasserstoff zu Alloxantin reduziert werden konnte.

C. Murexid aus Alloxandimethylaminsulfit.

Erhitzt man die Seite 30 beschriebene Verbindung von Alloxan mit neutralem Dimethylaminsulfit feingepulvert im Trockenkasten einige Zeit auf 120°, so färbt sie sich tiefrot und nimmt Murexidglanz an. Dabei macht sich Geruch nach schwefliger Säure und nach Dimethylamin bemerkbar. Die Umwandlung ist nach einigen Stunden beendet und ist dann die Masse von feingepulvertem Murexid nicht mehr zu unterscheiden. Daß Substanzen der Harnsäuregruppe an der Luft oder beim Erhitzen sich röten, ist eine vielbeobachtete Erscheinung. Aber eine solche, wenn auch intensive Rötung ist mit dieser durchgreifenden Umwandlung entfernt nicht zu vergleichen.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen beträgt etwa 12 %; jedoch ist keine Gewichtskonstanz zu erreichen, da bei erneutem Erhitzen stets wieder etwas Dimethylamin entweicht. Außerdem wird während des Erhitzens saures schwefelsaures Dimethylamin abgespalten. Extrahiert man nämlich die Masse mit absolutem Alkohol, so geht nichts Gefärbtes in den alkoholischen Auszug. Verdampft man den Alkohol, so bleibt ein stark sauer reagierender Syrup. Fällt man daraus die Schwefelsäure quantitativ mit Chlorbarium aus und verdampft das Filtrat zur Trockne, so löst sich der Rückstand glatt in Chloroform, sodaß er also keine irgend erheblichen Mengen Chlorammonium enthalten kann. In wässeriger Lösung erhält man nach dem Verdampfen des Chloroforms mit Platinchlorid prächtige gelbe Nadeln von Dimethylaminplatinchlorid.

Analyse: 0,1365 g Substanz ergaben 0,0531 g Pt.
Gefunden: Pt: 38,90 %; ber. für $[NH(CH_3)_2]_2\,PtCl_6$: 38,94 %.

Vermutlich wegen dieser Abspaltung von saurem schwefelsaurem Dimethylamin ist es nicht möglich, die Verbindung ohne weiteres umzukristallisieren. Bei diesem Versuche entsteht sehr leicht eine sehr schwer lösliche, braune amorphe Substanz, die wahrscheinlich mit der aus Glycocoll und Alloxan (Seite 54) entstehenden identisch ist. Auch wenn man die Kristalle zuerst in wenig Wasser aufschlämmt, um das leicht lösliche schwefelsaure Dimethylamin zu entfernen, oder auch, wenn man sie mit Alkohol extrahiert, gelingt das Umkristallisieren nicht besser. Auf folgendem Wege kann man jedoch zu diesem Ziele gelangen. Wenn die Masse schon größtenteils umgewandelt, also schon tiefrot gefärbt ist, verreibt man sie innig mit etwa $^1/_3$ Gewicht an Ammonkarbonat, erhitzt wieder, bis das Ammonkarbonat verdampft ist und wiederholt diese Operation noch ein- bis zweimal. In kleinen Mengen aus heißem Wasser lassen sich die Kristalle dann bequem umkristallisieren. Beim Ab-

kühlen fallen prächtig rote, grün reflektierende Prismen, die nichts anderes sind als Murexid.

Analyse: 0,1940 g Substanz, bei 115° getrocknet, ergaben 0,2369 g CO_2 und 0,0598 g H_2O
0,1191 g Substanz ergaben 31,2 ccm N bei 14° und 716 mm

	C	H	N
Gefunden:	33,31	3,45	29,39
Berechnet für $C_8H_8N_6O_6$:	43,80	2,82	29,62

Der Ammonkarbonatzusatz ist nicht zu umgehen; er kann aber nur insoferne von Einfluß sein, als er ein allenfalls vorliegendes Dimethylaminsalz in ein Ammonsalz verwandeln könnte; die eigentliche Reaktion ist ja schon vollendet, wenn das Ammonkarbonat zugesetzt wird.

D. Alloxan und Aminbasen.

1. Alloxan und Methylamin.

5 g reines, ganz fein gepulvertes Alloxan werden in einer Platinschale unter Kühlung tropfenweise mit 33 % Methylaminlösung sorgfältig verrieben. Nach Zusatz von etwa 4 g Lösung verschwindet der Geruch nach Methylamin nicht mehr. Das Alloxan hat sich vollständig in eine tiefrote Masse mit starkem Murexidglanz verwandelt, die auf Ton sorgfältig getrocknet wird. Unterläßt man die Kühlung oder gibt das Amin rasch zu, so wird nur wenig von dem gefärbten Körper gebildet. Die rote Masse ist in heißem Wasser ziemlich löslich. Sie läßt sich jedoch daraus nur sehr schwer umkristallisieren, da während des Abkühlens der Lösung fast immer schon Zersetzung unter Entfärbung eintritt. Nur einmal gelang es, eine größere Menge durch rasches Abkühlen vor Zersetzung zu bewahren. Es waren rote, goldgrün reflektierende Kristalle ausgefallen, dem Murexid in allem vollkommen gleichend; ihre Analyse ist unter I mitgeteilt. Meist wurde die rote Masse in Wasser von höchstens 50° gelöst, rasch filtriert und durch Zusatz einer reinen Chlorammoniumlösung rasch wieder ausgesalzen. Die so gewonnenen Kristalle zeigten ebenfalls ganz die Formen des Murexids (Analyse II), dieses lag in beiden Fällen auch tatsächlich vor.

Analyse: I. 0,1173 g Substanz, bei 110° getr., ergaben 0,1417 g CO_2 und 0,0351 g H_2O
0,1046 g Substanz ergaben 28,7 ccm bei 24,5° und 719 mm
II. 0,2081 g Substanz, bei 110° getr., ergaben 0,2578 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.

		C	H	N
Gefunden:	% I	32,94	3,35	29,78
	% II	33,79	3,53	
Berechnet für $C_8H_8N_6O_6$:	%	33,80	2,82	29,61
Für Methylmurexid $C_9H_{10}N_6O_6$ würde sich berechnen	%	36,24	3,35	28,19

2. Alloxan und Äthylamin.

5 g Alloxan werden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung wieder abgekühlt und 6,5 g 33% Äthylaminlösung zugegeben. Man läßt die Mischung sich selbst erwärmen. Nach ca. 3 Minuten wird die eventuell filtrierte Lösung in Eis gestellt: bald kristallisiert Murexid in kleinen kompakten, oft undurchsichtigen Prismen, die goldgrün reflektieren. Nach etwa einer halben Stunde ist die Kristallisation beendet. Durch Einleiten von Kohlensäure kann noch etwas Murexid gewonnen werden, jedoch beträgt die Gesamtausbeute nie mehr als 0,8 g, auch wenn man die Menge des Äthylamins variiert.

Die ausgefallenen Kristalle erweisen sich unter dem Mikroskop als vollständig homogen und sind, mit wenig Wasser gewaschen, direkt analysenrein. Auch hier tritt beim Umkristallisieren sehr leicht Zersetzung ein.

Analyse: 0,1700 g Substanz, bei 110° getrocknet, ergaben 0,2199 g CO_2 und 0,0505 g H_2O

0,1116 g Substanz ergaben 29,7 ccm N bei 16° und 729 mm.

	C	H	N
Gefunden: %	33,99	3,32	30,15
Berechnet für $C_8H_8N_6O_6$: %	33,80	2,82	29,61
Ber. für Äthylmurexid $C_{10}H_{12}N_6O_6$: %	38,46	3,85	26,92

Das Resultat der Analyse zeigt, daß nur Murexid vorliegen kann. Da die Ausbeute, wie oben erwähnt, nur sehr mäßig war (0,8 g), so wurde auch die Mutterlauge vom Murexid einer Untersuchung unterzogen. Dieselbe wurde mit Salzsäure schwach sauer gemacht, wobei sie sich gelblichrot färbte und sich eine langsam gesteigerte Kohlensäureentwicklung bemerkbar machte. Es fiel ein ziegelroter, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag (0,3 g), der sich als reines Uramil erwies. Aus dem Filtrat wurden nach verschiedenen Vorversuchen mit Barytwasser große Mengen eines anscheinend amorphen, in Wasser sehr schwer löslichen Barytsalzes gefällt, während die Flüssigkeit stark nach Äthylamin roch. Das Bariumsalz wurde auf dem Wasserbad genau mit Kaliumsulfat umgesetzt, die stark alkalisch reagierende Lösung des Kalisalzes im Vakuum eingeengt und mit Alkohol versetzt. Es fiel ein Syrup, welcher bald vollständig kristallisierte. In Wasser gelöst und vorsichtig mit Alkohol gefällt, fielen bald derbe glänzende Prismen in reichlicher Menge; sie hatten das Aussehen der Kristalle des neutralen alloxansauren Kalis. Die Analyse bestätigte das Vorliegen dieses Salzes.

Analyse: 0,1834 g Substanz verloren bei 115° 0,0272 g H_2O und ergaben 0,1115 g K_2SO_4

	$2^1/_2\ H_2O$	2 K
Gefunden:	14,94	27,30
Ber. für $C_4H_2N_2O_5K_2 . 3\ H_2O$:	15,50	26,90

Alloxansaures Äthylamin und Uramil sind demnach die einzigen Nebenprodukte dieser Reaktion. Es lag die Vermutung nahe, daß bei dieser Reaktion das Murexid und das Uramil ihre Entstehung einem Ammoniakgehalt des angewandten Äthylamins verdanken konnten. In dem angewandten Kahlbaumschen Äthylamin konnten jedoch bei der quantitativen Untersuchung[46]) nur sehr geringe Mengen, höchstens 1%, Ammoniak nachgewiesen werden, während die gebildete Menge Murexid und Uramil eine Verunreinigung mit mindestens 6% Ammoniak voraussetzen würde. Das Ammoniak ist also zu dieser Reaktion anderweitig beschafft worden.

3. Alloxan und Glycocoll.

5 g Alloxan und 4 g Glycocoll werden in je 20 ccm Wasser gelöst, auf 80° erwärmt und die beiden Lösungen rasch gemischt. Sobald nach einigen Sekunden in der tiefdunkelroten Lösung eine immer lebhafter werdende Gasentwicklung beginnt — aber auch nicht eher — kühlt man kräftig mit Eis. Während des Erkaltens scheiden sich prachtvoll dunkelrote prismatische Blättchen ab, die hellgrün reflektieren; ihre Menge beträgt bis zu 1,2 g. Sobald die Lösung nach einiger Zeit durchsichtig geworden, werden sie abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen; sie sind direkt analysenrein. Das Filtrat läßt nach längerer Zeit farblose, undeutlich ausgebildete, sehr schwer lösliche Kristalle in reichlicher Menge fallen, die sich nach ihrem Verhalten als Uramil erweisen.

Analyse der im Exsikkator getrockneten roten Kristalle.

0,1520 g Substanz verloren bei 115° 0,0142 g an Gewicht.
0,1378 g Substanz, bei 115° getr., ergab 0,1733 g CO_2 u. 0,0524 g H_2O
0,1162 g „ „ „ „ „ 25,1 ccm N bei 17° u. 714 mm
0,0636 g „ „ „ „ „ 13,9 ccm N bei 16° u. 720 mm

	C	H	N	H_2O
Gefunden %	34,30	4,25	23,89 24,46	9,34

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{10}H_{10}N_6O_8 \cdot 2\,H_2O$,

welche %	35,08	2,99	24,59	9,52

erfordert.

Die Kristalle sind in Wasser ziemlich löslich; sie können jedoch daraus nicht umkristallisiert werden, da sie in Wasser von mehr als etwa 40° sich vollständig zersetzen und in eine unten beschriebene schwerlösliche Verbindung übergehen.

Löst man sie dagegen in Wasser von etwa 30° und versetzt die rasch filtrierte Lösung mit einer solchen von Chlorammonium, so kristallisieren bald rote, grün reflektierende Prismen, die nichts anderes sind als Murexid.

Analyse: 0,1600 g Substanz ergaben 0,1982 g CO_2 u. 0,0502 g H_2O
0,1144 g „ „ 30,1 ccm N bei 15° u. 717,5 mm

46) Meyer, Jahrbuch 1856, 520.

	C	H	N
Gefunden: %	33,79	3,51	29,44
Berechnet für $C_8H_8N_6O_6$: %	33,80	2,82	29,61

Ersetzt man im Murexid $C_8H_8N_6O_6$ Ammoniak durch Glycocoll $C_2H_5O_2N$, so resultiert die Verbindung $C_{10}H_{10}N_6O_8$: dies ist aber die empirische Formel der oben beschriebenen roten Kristalle. Diese sind demnach das Glycocollsalz der Purpursäure, das durch doppelte Umsetzung mit Salmiak in purpursaures Ammon, d. i. Murexid übergeht. Es ist nicht schwer, das durch die Umsetzung entstandene Glycocollchlorhydrat nachzuweisen. Man verdampft das chlorammonhaltige Filtrat nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure (zur Entfärbung) zur Staubtrockne, versetzt mit absolutem Alkohol und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Dabei geht nur das Glycocoll in Lösung. Die weitere Behandlung erfolgt nach der von Curtius[47]) angegebenen Methode, wobei man schließlich Diazoessigester als charakteristisch riechendes Öl erhält, das mit konzentrierter Salzsäure stürmisch Stickstoff entwickelt.

Läßt man bei der oben beschriebenen (S. 53) Einwirkung von Glycocoll auf Alloxan die erwähnte Gasentwicklung ohne Kühlung zu Ende gehen, so entsteht ausschließlich eine sehr schwerlösliche, braune, amorphe Substanz, die sich sofort vollständig abscheidet. Bei unvorsichtigem Arbeiten ist sie daher leicht dem purpursauren Glycocoll beigemengt; letzteres geht auch, wie erwähnt, beim Umkristallisieren sehr leicht in sie über. Sie ist in Natronlauge löslich und fällt auf Zusatz von Säuren sofort wieder etwas heller gefärbt aus, bleibt aber amorph. Sie wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

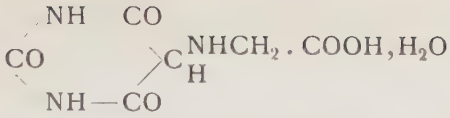
Aus dem Filtrat von diesem Körper kristallisieren nach mehrstündigem Stehen glänzende gelbliche Nadeln einer anderen Substanz; sie sind in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und lassen sich daraus umkristallisieren.

Analyse: 0,1979 g Substanz verloren bei 115° 0,0187 g an Gewicht.
0,1792 g „ ergaben bei 115° getrocknet 0,2397 g CO_2 und 0,0704 g H_2O
0,0970 g bei 115° getr. Substanz erg. 17,6 ccm N bei 16° und 715 mm

	C	H	N	H_2O
Gefunden: %	36,48	4,40	20,16	9,45
	Daraus kann die Formel $C_6H_7N_3O_5 \cdot H_2O$			
berechnet werden: %	35,82	3,49	20,88	8,22

Die Verbindung reagiert schwach sauer; sie wird von verdünnter Salpetersäure in der Wärme leicht angegriffen und gibt dann mit Ferrosulfat die blaue Alloxanreaktion. Bei der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge konnte eine nähere Untersuchung bis jetzt nicht ausgeführt werden. Vielleicht liegt Uramiloessigsäure

[47]) B. 17, 959.



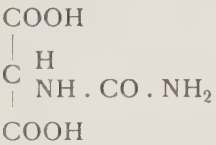
vor, worauf die empirische Formel $C_6H_7N_3O_5$, H_2O stimmen würde.

Schluß.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Das Uramil kann als Säure fungieren und mit Basen Salze bilden; diese leiten sich von drei Typen ab, indem zwei oder ein Äquivalent Base auf ein Molekül Uramil, oder endlich ein Äquivalent Base auf zwei Moleküle Uramil treffen kann. Die Existenz der letzten Art von Salzen läßt es möglich erscheinen, daß zwei Moleküle Uramil unter Umständen zu einer lockeren Verbindung zusammentreten können, die vielleicht der als Violantin beschriebenen ähnlich ist.

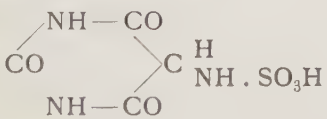
Durch Kochen mit Alkalien wird das Uramil in Harnstoff und Amidomalonsäure gespalten, wodurch der (bis jetzt noch nicht geführte) direkte Beweis für seine Konstitution erbracht ist. Als Nebenreaktionen vollziehen sich bei der Spaltung des Uramils eine Synthese der Pseudoharnsäure aus Uramil und Harnstoff und eine Spaltung der letzteren in Harnstoff und Carbamidomalonsäure:



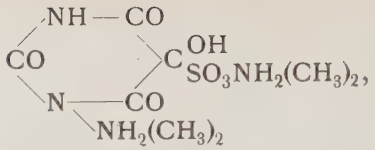
Diese Säure entsteht direkt bei der Spaltung der Pseudoharnsäure mittels Alkalien. —

Der von Liebig und Wöhler als Uramilsäure bezeichnete Körper ist keine selbständige Verbindung; er ist vielmehr als saures hydurilsaures Ammoniak anzusprechen. —

Der Thionursäure ist die Formel

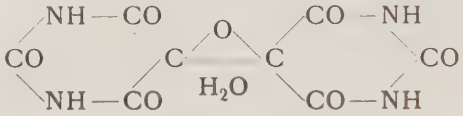


zuzuschreiben; denn während mono 7-N-alkylierte Thionursäuren ohne Schwierigkeit zu gewinnen sind, scheinen 7-N-dialkylierte Thionursäuren nicht existenzfähig zu sein. Bei dem Versuch, eine solche z. B. aus Alloxan und Dimethylaminsulfit zu gewinnen, erhält man ein neutrales Sulfitadditionsprodukt der Zusammensetzung

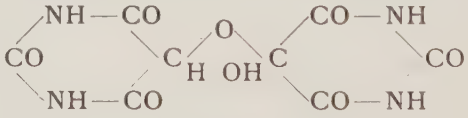


welches sich nicht in dimethylthionursaures Salz verwandeln läßt. Das abweichende Verhalten sekundärer Amine gegenüber von Ammoniak und primären Aminen erklärt die aufgestellte Formel der Thionursäure am besten. Umgekehrt ist das Alloxandimethylaminsulfit, das als neutrales Sulfitadditionsprodukt bisher ohne Analogie ist, deshalb beständig und isolierbar, weil es im Gegensatz zu monosubstituierten Verbindungen dieser Art nicht in die entsprechende Thionursäure übergehen kann. —

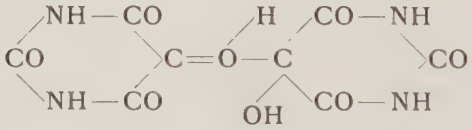
Die dem Alloxantin bisher zugeschriebene Formel



kann durch das Verhalten dieses Körpers nicht gestützt werden. Da das Alloxantin gar keine ihm eigentümliche Reaktion besitzt, sondern stets im Sinne seiner beiden Komponenten Dialursäure und Alloxan reagiert, so ist es als eine lockere Verbindung dieser beiden Körper anzusehen. Für die Art ihrer Bindung wird den Tatsachen ebensogut eine Auffassung des Alloxantins als Anhydrid

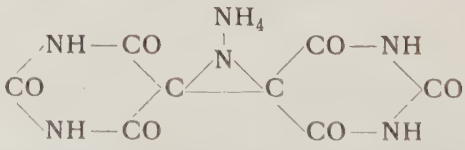


wie als Oxoniumsalz



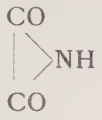
gerecht. —

Bezüglich des Murexids hat sich ergeben, daß an der bisher für dasselbe gebräuchlichen Formulierung

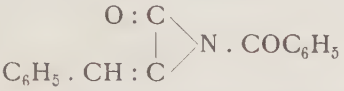


nicht mehr festgehalten werden kann. Gegen die Existenz eines Äthylenimidringes, wie ihn diese Formel im Molekül des Murexids annimmt, sprechen zunächst seine äußeren Eigenschaften; es ist eine

prachtvoll gefärbte Verbindung, die sogar Färbekraft hat: soweit aber der Äthylenimidring bekannt ist, wie im Oxalimid



oder im α-Benzoylamidozimtsäurelaktimid



hat ein solcher Ring keine chromophoren Eigenschaften; die ihn enthaltenden Verbindungen sind ungefärbt.

Im Widerspruch mit der bisherigen Formel stehen ferner die Resultate der Zersetzung des Murexids mittels Säuren, indem hierbei Alloxan, Alloxantin und Uramil als primäre Produkte nachgewiesen werden konnten. Denn nach der alten Formel kann man wohl Alloxan und Uramil als Spaltungsprodukte erwarten, aber kein drittes, wie es im Alloxantin aufgefunden wurde.

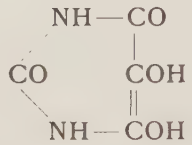
Man gewinnt vielmehr aus der Zersetzung des Murexids den Eindruck, daß sein Molekül viel komplizierter zusammengesetzt sein muß, und daß zu seinem Aufbau mindestens ein Molekül Uramil, ein Molekül Alloxantin und zwei Moleküle Alloxan beitragen. Das Uramil kann hierbei nicht durch 7-alkylsubstituierte Uramile vertreten werden; wenigstens scheiterten alle Versuche, einen solchen Ersatz durchzuführen und damit alkylsubstituierte Murexide zu gewinnen. Dagegen entsteht bei den darauf hinzielenden Versuchen gewöhnliches Murexid, dessen Bildung zeigt, daß die zu den Versuchen verwendeten substituierten Basen nicht selbst an der Murexidbildung teilnehmen, sondern daß der hierzu erforderliche Aminstickstoff nur durch den Zerfall eines Teiles des Alloxans entstehen kann. Für die Annahme eines derartigen Zerfalls spricht in erster Linie das Auftreten der Alloxansäure, welche als erstes Spaltungsprodukt des zerfallenden Alloxans betrachtet werden muß. Einen ähnlich komplizierten Zerfall des Alloxans hat E. Fischer[48]) beobachtet, der bei der Einwirkung von Methylaminsulfit auf Alloxan neben dem zu erwartenden 7-Methyluramil ziemlich reichlich gewöhnliches Uramil erhielt, wobei der zur Bildung des letzteren nötige Ammoniak gleichfalls durch Nebenreaktionen entstanden war.

Außer diesem Zerfall muß bei der Murexidbildung aus Alloxan ein weiterer Teil des letzteren durch unerklärliche Einflüsse reduziert werden, denn die bei der Zersetzung des Murexids mittels Säuren gebildeten Verbindungen leiten sich teilweise von einer niedereren Oxydationsstufe als das Alloxan, nämlich von Alloxantin und der Dialursäure (Seite 39) ab.

Das Bild, welches man aus den bisher vom Murexid bekannten Tatsachen gewinnt, kann zur Zeit nicht bestimmter formuliert werden

[48]) B. 30, 561.

als folgendermaßen: das Murexid scheint eine sehr lockere Verbindung von mindestens einem Molekül Uramil, einem Molekül Alloxantin und zwei Molekülen Alloxan zu sein, die nur in Form von Salzen beständig ist. Sehr wahrscheinlich ist es, daß diese lockere Verbindung durch Zusammenwirken der mittleren Kohlenstoffatome des Malonsäureteiles der Ureïdringe zustande kommt, und zwar unter Beteiligung von amidartig gebundenem Stickstoff. Die Mitwirkung gerade der mittleren Kohlenstoffatome ist deshalb anzunehmen, weil diese allgemein die reaktionsfähigen in diesen Verbindungen sind, und weil, wie spezielle Versuche ergaben, in den Fällen, wo mittels Dialursäure Murexid gebildet wird (Seite 38), diese Bildung mit Isodialursäure



vollständig ausbleibt.

In welcher Art dieses Zusammenwirken stattfindet, darüber kann man zur Zeit nur Vermutungen aussprechen. Die äußeren Eigenschaften des Murexids zeigen große Aehnlichkeit mit dem Ammoniumsalz des Dichlorporphyrexids, dem Indigo und den Alkalisalzen des Isatins, für welche Verbindung als das Charakteristische ein Pyrrolidinring bestimmt nachgewiesen ist. Es ist daher vorläufig als das Wahrscheinlichste anzunehmen, daß jenes Zusammenwirken von Uramil, Alloxan und Alloxantin ebenfalls unter Bildung eines solchen Pyrrolidinringes stattfindet, eine Vermutung, welcher schon eingangs Erwähnung getan worden ist und welche Veranlassung zu dieser Untersuchung wurde. Aus dem chemischen Verhalten des Murexids selbst konnte ein experimenteller Beweis für diese Vermutung nicht erbracht werden und es erscheint bei der außerordentlich labilen Natur der dem Murexid zugrunde liegenden Säure auch wenig wahrscheinlich, daß ein solcher Beweis aus dem Murexid selbst wird erbracht werden können. Es könnte ein solcher Pyrrolidinring auf verschiedene Weise formuliert werden, da jedoch für eine bestimmte Formel Entscheidung zu treffen bis jetzt nicht möglich ist, so soll auf Aufstellung einer solchen verzichtet werden.

Lebenslauf

Ich wurde am 3. Juni 1878 als Sohn des damaligen Ingenieurs, jetzigen Direktors der Lokomotivfabrik Krauß & Cie., Karl Finckh geboren, auf den Namen Karl getauft und bin protestantischer Konfession. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule war ich vom Oktober 1888 bis Juli 1897 Schüler des Kgl. Luitpoldgymnasiums München, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Studium der Chemie zuzuwenden. Meiner Militärpflicht genügte ich beim Kgl. 1. Feld-Artillerie-Regiment in München, arbeitete dann im W.-S. 1898/99 und S.-S. 1899 in einem Privatlaboratorium, im W.-S. 1899/1900 studierte ich an der Universität Freiburg i. Br., wo ich das Verbandsexamen ablegte. Seit dem S.-S. 1900 studiere ich an der Universität München und bin seit 1. April 1901 Privatassistent des Herrn Prof. Piloty am chemischen Laboratorium des Staates.